



Design de matériaux hôtes à haut état triplet pour des applications dans des diodes organiques électrophosphorescentes

Sébastien Thiery

► To cite this version:

Sébastien Thiery. Design de matériaux hôtes à haut état triplet pour des applications dans des diodes organiques électrophosphorescentes. Chimie organique. Université de Rennes, 2015. Français. NNT : 2015REN1S071 . tel-01282823

HAL Id: tel-01282823

<https://theses.hal.science/tel-01282823>

Submitted on 4 Mar 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Chimie

Ecole doctorale Sciences de la matière

présentée par

Sébastien THIERY

Préparée à l'unité de recherche UMR 6226 ISCR
Equipe Matière Condensée et Systèmes Electroactifs
U.F.R Sciences et Propriétés de la Matière

**Design de matériaux
hôtes à haut état
triplet pour des
applications dans des
diodes organiques
électro-
phosphorescentes**

Thèse soutenue à Rennes

le 21 octobre 2015

devant le jury composé de :

Frédéric PAUL

Directeur de Recherche CNRS à l'ISCR,
Université de Rennes 1 / *Président du Jury*

Pierre FRERE

Professeur à Moltech Anjou,
Université d'Angers / *Rapporteur*

Nicolas LECLERC

Chargé de Recherche CNRS à l'ICPEES,
Université de Strasbourg / *Examineur*

Bernard GEFFROY

Ingénieur au CEA Saclay,
Université Paris-Saclay / *Examineur*

Joëlle RAULT-BERTHELOT

Directeur de Recherche CNRS à l'ISCR
Université de Rennes 1 / *Directeur de thèse*

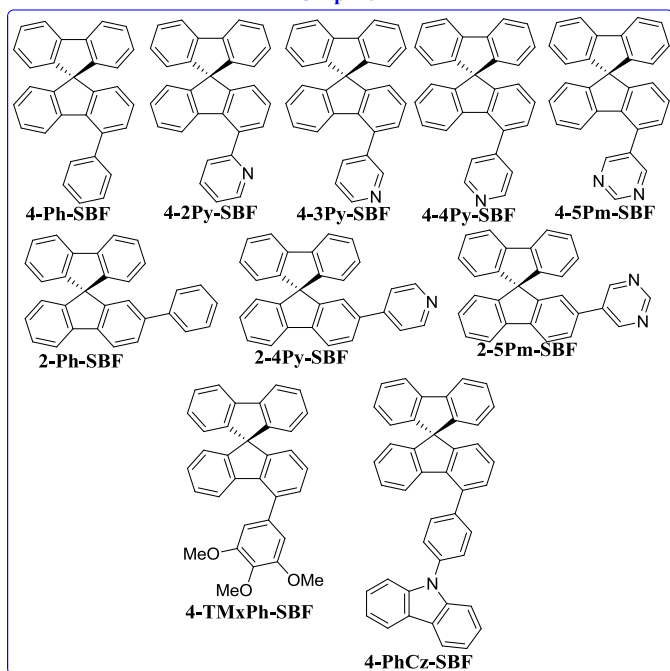
Cyril PORIEL

Chargé de Recherche CNRS à l'ISCR,
Université de Rennes 1 / *Co-directeur de thèse*

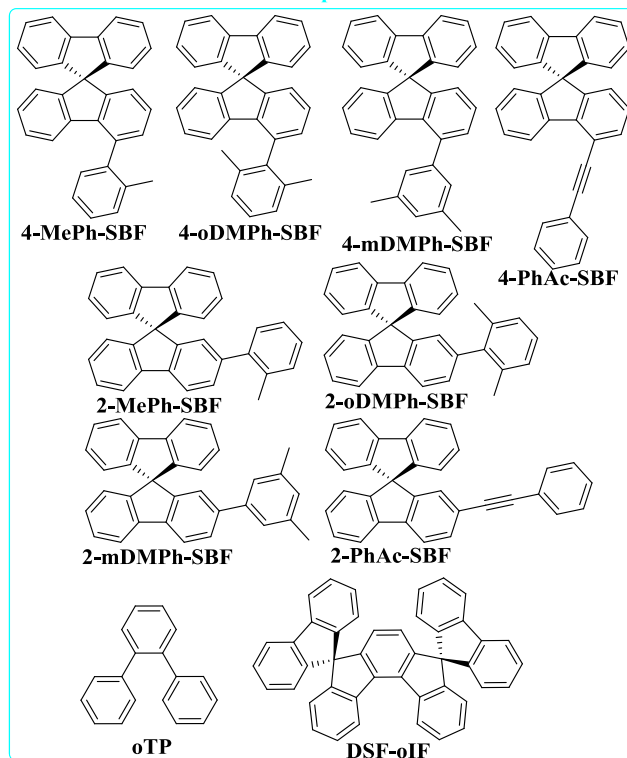
MARQUE PAGE

Structures planes et nom simplifié des molécules synthétisées et étudiées lors de ces travaux de thèse

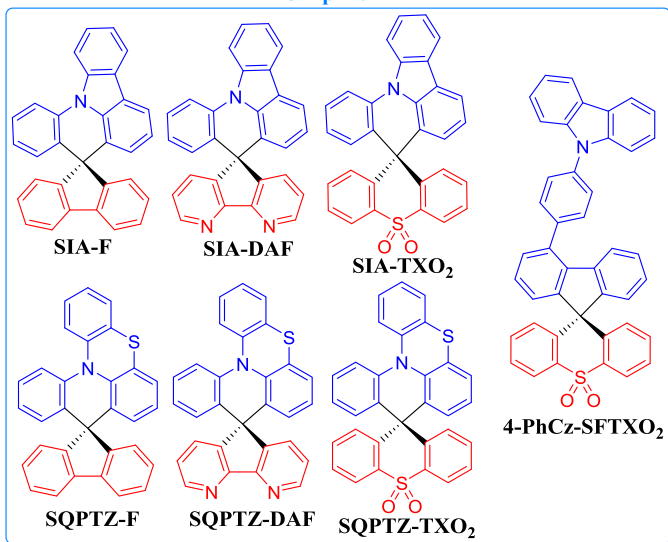
Chapitre 2



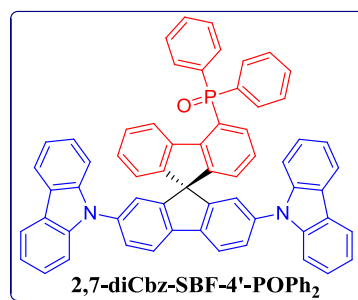
Chapitre 3



Chapitre 4



Chapitre 5



Ces travaux de thèse ont été effectués au sein de
l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes
UMR CNRS 6226-Université de Rennes 1

Ils ont été financés par l'Agence Nationale de la Recherche.
ANR HOME-OLED 2011-2015
(ANR-11-BS07-020-01).

Liste des abbréviations

Φ	Rendement quantique
τ	Temps de vie
A	Accepteur
AcOH	Acide acétique
ATG	Analyse thermogravimétrique
BCP	Bathocuproïne
CIE	Commission internationale de l'éclairage
CuPc	Phtalocyanine de cuivre
CV	« Cyclic Voltammetry » : Voltampérométrie cyclique
Cy	Cyclohexane
D	Donneur
DAF	4,5-Diazafluorène
dba	Dibenzylideneacetone
DHIF	Dihydroindénofluorène
DMF	Diméthylformamide
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene
DSF-IF	Dispirofluorène-Indénofluorène
DSO ₂ F	Disulfonylfluorène
EBL	« Electron Blocking Layer » : Couche bloquante d'électrons
ECS	Electrode au calomel saturée
EIL	« Electron Injecting Layer » : Couche d'injection d'électrons
EL	ElectroLuminescence
EML	« Emissive Layer » : Couche émissive
EQE	« External Quantum Efficiency » : Efficacité quantique externe
ETL	« Electron Transporting Layer » : Couche de transport d'électrons
F	Fluorène
FIrpic	Bis[2-(4,6-difluorophenyl)pyridinato-C ² ,N](picolinato)iridium(III)
gap	Ecart HOMO-LUMO
HBL	« Hole Blocking Layer » : Couche bloquante de trous
HIL	« Hole Injecting Layer » : Couche d'injection de trous
HOMO	« Highest Occupied Molecular Orbital » : Orbitale moléculaire la plus haute occupée (HO)
HTL	« Hole Transporting Layer » : Couche de transport de trous
IA	Indolo-Acridine
IRC	Indice de Rendu de Couleur
ITO	« Indium Tin Oxyde » : Oxyde d'étain et d'indium
IQE	« Internal Quantum Efficiency » : Efficacité quantique interne
Ir(ppy) ₃	Tris[2-phenylpyridinato-C ² ,N]iridium(III)
J	Densité de courant (mA/cm ²)

CE	« Current Efficiency » : Efficacité de courant (cd/A)
LUMO	« Lowest Unoccupied Molecular Orbital » : Orbitale moléculaire la plus basse vacante (BV)
MsOH	Acide méthanesulfonique
N/A	« Not Available » : Non disponible
NPB	N,N'-di(naphtyl)-N,N'-diphényl-[1,1'-biphényl]-4,4'-diamine
oTP	1,1':2',1''-terphényle
OLED	« Organic Light Emitting Diode » : Diode électroluminescente organique
PA	Phényl-Acridine
PE	« Power Efficiency » : Efficacité énergétique (lm/W)
PEDOT:PSS	Polyéthylènedioxythiophène : Polystyrène Sulfonate
Ph	Phényle
PhCz	PhénylCarbazole
PhOLED	Diode organique électrophosphorescente
PL	PhotoLuminescence
Pm	Pyrimidine
Py	Pyridine
QPTZ	QuinolinoPhénoThiaZine
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
S ₀	Etat fondamental singulet
S ₁	1 ^{er} état excité singulet
SBF	SpiroBiFluorène
T ₁	1 ^{er} état excité triplet
TCTA	Tris(4-carbazo-9-ylphényl)amine
THF	Tétrahydrofurane
TMEDA	N,N,N',N'-tétraméthyléthane-1,2-diamine
TMxPh	3,4,5-triméthoxyphényl
TPBi	2,2,2-(1,3,5-benzénetriyl)tris-[1-phényl-1H-benzimidazole]
TXO ₂	Thioxanthène-dioxyde
UV	Ultraviolet
Von	Tension de seuil

Sommaire

Introduction (1-8)

Chapitre 1 : Introduction aux diodes organiques électrophorescentes. Revue bibliographique sur les dérivés de SpiroBiFluorène (9-36)

I) Introduction aux diodes organiques électrophosphorescentes (PhOLED).....	11
1) Diode organique électroluminescente (OLED).....	11
2) Luminescence.....	12
3) Electroluminescence.....	15
4) Diodes organiques électrophosphorescentes.....	16
5) Caractéristiques des OLEDs.....	18
II) Revue : Synthèses de dérivés de SpiroBiFluorène (SBF).....	20
1) Dérivés du SBF substitué en position 2	20
a) Synthèse.....	20
b) Applications.....	23
2) Dérivés du SBF substitué en position 3	24
a) Synthèse.....	24
b) Applications.....	26
3) Dérivés du SBF substitué en position 1	27
a) Synthèse.....	27
b) Applications.....	28
4) Dérivés du SBF substitué en position 4	29
a) Synthèse.....	29
b) Applications.....	31
5) Présentation des dérivés de SBF étudiés	32
III) Bibliographie.....	34

Chapitre 2 : Etude des dérivés du 9,9'-SBF substitué en position 4 (ortho) ou 2 (para) (37-126)

I) Introduction.....	40
II) Synthèses	44
1) Synthèse des plateformes bromées 4-Br-SBF et 2-Br-SBF	44
2) Synthèse des molécules à caractères accepteurs	47

3) Synthèse des molécules à caractères donneurs.....	50
4) Etudes des propriétés RMN.....	52
III) Etude des propriétés.....	58
1) Molécules à caractère accepteurs	58
a) Spectroscopie d'absorption.....	58
i) Mesures expérimentales	58
ii) Modélisation moléculaire	64
b) Spectroscopie d'émission	70
i) En solution.....	70
ii) A l'état solide.....	74
iii) Temps de vie : déclin de fluorescence	74
iv) Mesure de l'énergie l'état triplet.....	75
c) Solvatochromisme	79
d) Etude des propriétés électrochimiques	82
e) Structures cristallographiques.....	89
f) Analyses thermiques.....	96
2) Molécules à caractère donneur d'électrons	99
a) Spectroscopie d'absorption.....	99
b) Spectroscopie d'émission	103
c) Etude des propriétés électrochimiques	108
d) Analyses thermiques.....	110
IV) Performances des dispositifs électroniques.....	112
1) Matrices à caractère accepteur	114
a) Diodes non dopées.....	114
b) Diodes vertes	115
c) Diodes bleues.....	118
2) Matrices à caractère donneur.....	120
a) Diodes non dopées.....	120
b) Diodes vertes	120
c) Diodes bleues.....	121
V) Travaux complémentaires sur les 1-SBF	122
VI) Bibliographie.....	125

Chapitre 3 : SBF substitué en position 4 : Origine de la rupture de conjugaison et propriétés de fluorescence, un cas atypique (127-200)

I) Modulation des propriétés par modification de l'encombrement des aryles	130
1) Introduction	130
2) Synthèse	131
3) Etude des propriétés	133
a) Structures cristallographiques	133
b) Spectroscopie d'absorption	138
i) Mesure expérimentale	138
ii) Modélisation moléculaire	143
c) Spectroscopie d'émission	148
i) Mesures expérimentales	148
ii) Evolution de l'émission en fonction de la concentration	151
iii) Mesure des déclins de fluorescence	152
iv) Modélisation moléculaire	155
v) Mesure de l'énergie de l'état triplet	159
d) Etude des propriétés électrochimiques	161
II) Modulation des propriétés par la suppression de l'encombrement induit par l'aryle	165
1) Introduction	165
2) Synthèse	166
i) Synthèse	166
ii) Etude des propriétés RMN	167
3) Etude des propriétés	168
a) Structures cristallographiques	168
b) Spectroscopie d'absorption	170
i) Mesure expérimentale	170
ii) Modélisation moléculaire	172
c) Spectroscopie d'émission	174
i) Mesures expérimentales	174
ii) Mesure des déclins de fluorescence	175
iii) Mesure de l'énergie de l'état triplet	175
d) Etude des propriétés électrochimiques	176

III) Modulation des propriétés par modification de la planarisation du terphényl	
ortho	178
1) Introduction	178
2) Synthèse	179
i) Synthèse	179
ii) Etude des propriétés RMN	184
3) Etude des propriétés	185
a) Structures cristallographiques	185
b) Spectroscopie d'absorption	188
i) Mesures expérimentales	188
ii) Modélisation moléculaire	189
c) Spectroscopie d'émission	190
i) Mesures expérimentales	190
ii) Mesure des déclins de fluorescence	191
iii) Mesures de l'énergie de l'état triplet	192
iv) Modélisation moléculaire	193
d) Etude des propriétés électrochimiques	196
IV) Conclusion	198
V) Perspectives	198
VI) Bibliographie	199

Chapitre 4 : Exploration de l'architecture Donneur-*Spiro*-Accepteur (201-262)

I) Introduction	203
II) Synthèse des molécules D-<i>Spiro</i>-A	208
1) Dérivés du Fluorène	209
2) Dérivés de TXO ₂	210
3) Dérivés de DAF	212
4) Etude des propriétés RMN	216
III) Etude des propriétés des molécules D-<i>Spiro</i>-A	220
1) Structures cristallographiques	220
2) Spectroscopie d'absorption	224
i) Mesures expérimentales	224
ii) Modélisation moléculaire	228
3) Spectroscopie d'émission	232

i) Spectres d'émission	232
ii) Mesure des durées de vie	235
iii) Mesure de l'énergie de l'E _T	236
4) Solvatochromisme	239
i) SIA-F	240
ii) SIA-TXO ₂	241
iii) SIA-DAF	242
iv) SQPTZ-F	244
v) SQPTZ-TXO ₂	245
vi) SQPTZ-DAF	246
5) Etude des propriétés électrochimiques	248
6) Analyses thermiques	253
IV) Application en tant que couche actives en OLED et/ou PhOLED	255
V) Bibliographie.....	261

Chapitre 5 : Composé D-Spiro-A à base de SBF (263-286)

I) Introduction	265
II) Synthèse du 2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂ et SBF-4-POPh₂	266
III) Etude des propriétés.....	268
1) Structure cristallographique.....	268
2) Spectroscopie optique.....	269
3) Solvatochromisme	273
4) Etude des propriétés électrochimiques	275
5) Analyse thermique.....	277
IV) Application au sein de PhOLEDs	279
1) OLEDs multicouches.....	280
2) OLEDs monocouche.....	283
V) Bibliographie.....	285

Conclusion et perspectives (287-298)

Annexes (299-353)

Introduction

L'essor des nouvelles technologies et l'accroissement du marché avec l'émergence de nouveaux pays développés conduit à une demande en énergie de plus en plus forte. Grâce aux travaux sur les diodes électroluminescentes (LED) bleues de I. Akasaki, H. Amano et S. Nakamura, récompensés par le prix Nobel de Physique 2014,^{1,2,3} les LEDs représentent l'avenir des nouvelles technologies et en particulier pour l'éclairage. Elles permettent en effet d'atteindre une efficacité proche des 100 lm/W, soit une efficacité lumineuse cinq fois supérieure au minimum à nos classiques ampoules à incandescence (<20 lm/W). Ainsi les LED promettent de précieuses économies d'énergie en abaissant les besoins énergétiques nécessaires pour l'éclairage. Cependant les LEDs ne sont pas exemptes de défauts, la nécessité d'utiliser du nitrure de gallium/indium (InGaN) pour les LEDs bleues est un désavantage majeur. Du fait du coût relatif de l'indium (550 \$/kg) et du gallium (220 \$/kg) et de leur relative toxicité. Etant constituées de matériaux inorganiques, l'émission des LEDs est une émission pratiquement monochromatique, donnant un mauvais indice de rendu couleur (IRC). Les composés organiques ont des émissions plus larges et potentiellement plus adaptées à l'éclairage ; la technologie des LEDs a donc été adaptée à celle des composés organiques pour remédier au mauvais IRC. Ainsi, les diodes organiques électroluminescentes (OLED) ont vu le jour grâce à l'évolution de l'électronique organique. Les OLEDs blanches fonctionnent de la même manière que leurs cousines les LEDs, avec l'association des trois couleurs primaires : rouge, vert et bleu.

Le développement effréné de l'électronique organique a permis la synthèse de nombreuses molécules, toutefois les performances des OLEDs restent en retrait à cause de la nature même des émetteurs organiques. En effet, dans un matériau organique, l'émission de photon se fait uniquement grâce à la fluorescence. Par conséquent le rendement des dispositifs OLEDs est plafonné à 25% de conversion de l'énergie électrique en énergie lumineuse, ce phénomène est détaillé dans le chapitre 1. Ainsi, les OLEDs ne sont pas adaptées pour de l'éclairage haute performance.

Pour améliorer les rendements de conversion des OLED, des molécules phosphorescentes peuvent être introduites au sein des dispositifs, donnant naissance aux diodes électrophosphorescentes (PhOLED). Il est ainsi théoriquement possible d'atteindre un rendement de conversion de 100%.⁴ La principale modification est située dans la couche émissive, elle est constituée d'une molécule organique appelée « hôte ou matrice hôte » et d'un complexe organométallique phosphorescent appelé « dopant ». Dès lors, de nombreuses matrices hôtes ont été synthétisées conduisant à des PhOLEDs rouges et vertes performantes.⁵

Cependant l'obtention de PhOLED couleur bleue reste un réel challenge, peu de matrices sont adaptées à l'utilisation d'un dopant phosphorescent bleu, ce qui requiert un état triplet supérieur à 2,70 eV. De nombreuses équipes se sont donc intéressées à la synthèse de matériaux hôtes possédant un état triplet suffisamment haut pour être utilisé avec des dopants phosphorescents bleus et parvenir à des performances du même ordre que les PhOLEDs rouges et vertes.

Depuis 2005, l'équipe des Dr. Joëlle Rault-Berthelot et Dr. Cyril Poriel a développé une nouvelle famille de molécules dérivées des différents corps d'indénofluorène (IF) (Figure 1). L'incorporation sur les ponts méthylènes de fluorène a donné naissance aux dispirofluorène-indénofluorène (DSF-IF) et à l'architecture 3π -2spiro. Architecture qui est composée de 3 systèmes π (deux fluorènes et un indénofluorène) séparés par deux ponts spiro. Cette famille de composés a été introduite avec succès dans des OLEDs et PhOLEDs bleues performantes, et leurs propriétés de luminescences ont été étudiées.^{6,7,8}

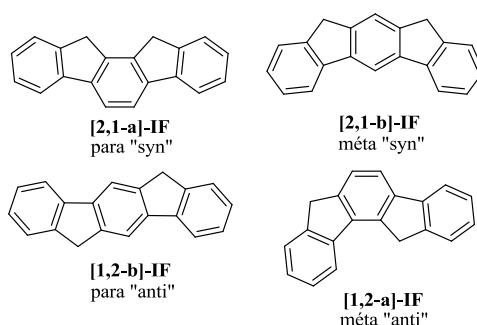


Figure 1 : Les différents corps indénofluorènes étudiés jusqu'en 2012

Avec introduction dans le groupe des PhOLEDs en 2011, l'architecture 3π -2spiro a montré des lacunes pour des applications en tant que matrice hôte à haut état triplet pour des dopants phosphorescents bleus. Nous nous sommes donc tournés vers l'architecture plus basique 2π -1spiro à base de 9,9'-SpiroBiFluorène (**9,9'-SBF**) déjà étudié dans l'équipe. Le **9,9'-SBF** nous a permis de conserver un haut état triplet tout en agréant à l'introduction de divers groupements accepteurs et/ou donneurs. L'introduction de ses groupements est nécessaire afin de garantir de meilleures performances en PhOLEDs. C'est dans ce cadre que s'inscrivent mes travaux de thèse sur le développement de nouvelles molécules pour des applications en OLEDs phosphorescentes bleues. L'objectif étant de montrer que via une substitution judicieusement choisie sur le SBF, nous pouvons arriver à conserver un état triplet suffisamment haut pour les dispositifs dopés performants.

Le chapitre introductif portera sur les principaux mécanismes de fonctionnement des OLEDs et PhOLEDs, et leurs caractéristiques. Une revue bibliographie portant sur les différentes positions de substitution du SBF et la chimie de synthèse y afférant, ainsi que quelques exemples d'applications seront présentés.

Le second chapitre portera sur la synthèse et l'étude de dérivés du 9,9'-SBF substitués en position 4 (Figure 2), par des groupements accepteurs tels que la pyridine avec ses diverses positions de substitution et la pyrimidine (**4-2Py-SBF**, **4-3Py-SBF**, **4-4Py-SBF**, **4-5Pm-SBF**). L'incorporation d'un phényle en position 4 du SBF (**4-Ph-SBF**), servira de composé modèle pour étudier finement les effets des groupements accepteurs sur les propriétés. Pour observer l'impact de l'utilisation, peu commune de cette position de substitution 4, nous comparerons les propriétés des dérivés 4-SBF à celles de composés de références basés sur le 2-SBF (**2-Ph-SBF**, **2-4Py-SBF**, **2-5Pm-SBF**). Par la suite, nous étudierons l'introduction de groupements donneurs phénylcarbazole (**4-PhCz-SBF**) et triméthoxyphényle (**4-TMxPh-SBF**) sur le SBF en position 4. Enfin, toutes ces molécules seront testées en application comme matrices hôtes pour des diodes électrophosphorescentes (PhOLED).

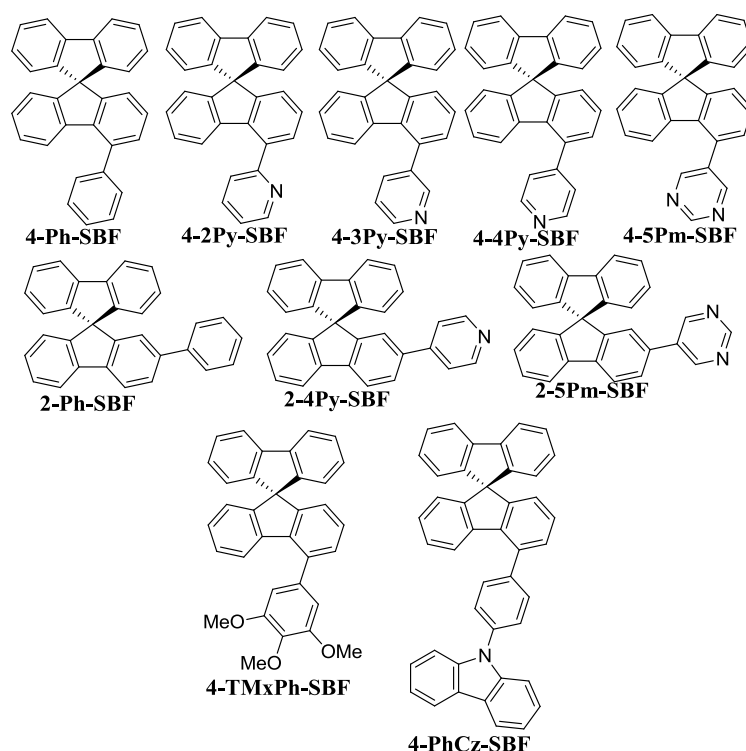


Figure 2 : Dérivés des SBF substitués en position 2 et 4 étudiés dans le chapitre 2

Dans le troisième chapitre, nous nous intéresserons aux propriétés d'émission inhabituelles des dérivés 4-SBF synthétisés dans le chapitre 2. Pour cela nous réaliserons une

étude poussée de la relation structure-propriétés des SBF substitués en position 4 et 2, via la synthèse de divers aryles encombrés afin de modifier la conjugaison entre l'aryle substituant et le SBF (Figure 3). Les structures seront étudiées par diffraction aux rayons X, également à travers des calculs théoriques ; et les résultats seront couplés aux études photophysiques classiques et avancées. Une comparaison des propriétés suivant la rigidité du corps ortho-terphényle permettra de conclure sur les propriétés atypiques des dérivés 4-SBF.

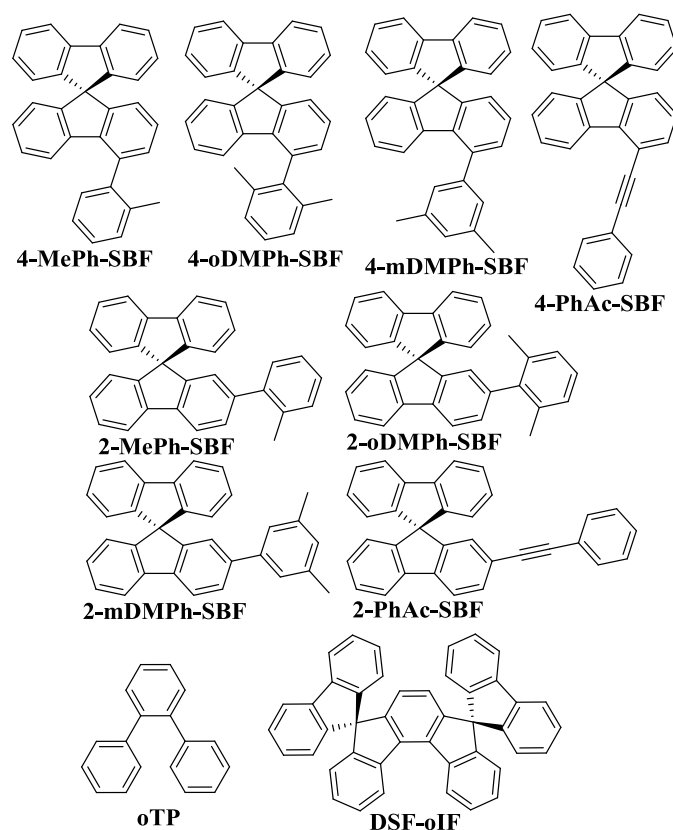


Figure 3 : Molécules étudiées dans le chapitre 3

Le dernier chapitre traitera de la synthèse et de l'étude des propriétés de molécules d'architecture Donneur-*Spiro*-Accepteur (D-*Spiro*-A) (Figure 4), dans lesquels un groupement donneur et un groupement accepteur sont séparés grâce à un pont spiro. L'incorporation au sein d'une seule matrice d'un groupement donneur et accepteur est essentielle afin de garantir des performances optimales en dispositif. Il faut cependant empêcher toute interaction entre ces deux groupements pour une efficacité maximale, d'où l'utilisation du carbone spiro et de l'orthogonalité induite par celui-ci.

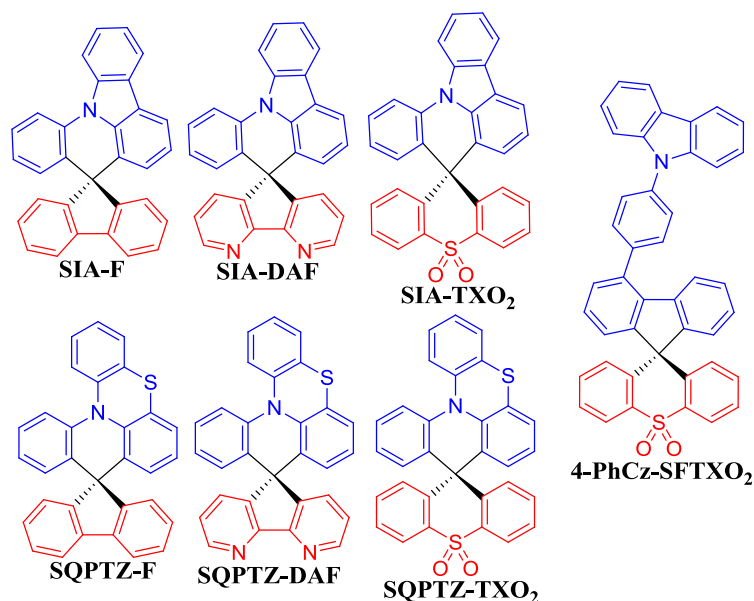


Figure 4 : Molécules D-Spiro-A étudiées dans le chapitre 4

Finalement dans le dernier chapitre nous fusionnerons le concept D-Spiro-A traité dans le chapitre 4, avec les travaux effectués sur le corps 9,9'-SBF. On aboutira ainsi à la synthèse d'un SBF polysubstitués en position 2,7,4' avec des groupements carbazoles pour induire le caractère donneur, et un groupement oxyde de phosphine pour le caractère accepteur (**2,7-diCbz-SBF-4'-POPh₂**) (Figure 5). Des diodes PhOLEDs multicouches classiques seront préparées à partir de cette matrice hôte, mais nous développerons également une utilisation de cette matrice dans des diodes PhOLEDs monocouches.

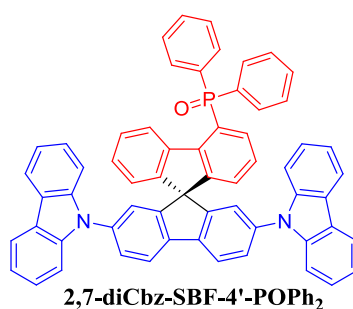


Figure 5 : Molécule étudiée dans le chapitre 5

Ces travaux de thèse ont fait l'objet de six publications parues, plus une en cours de publication:

- 1) 9,9'-Spirobifluorene and 4-phenyl-9,9'-spirobifluorene: pure hydrocarbon small molecules as hosts for efficient green and blue PhOLEDs, Thiery, S.; Tondelier,

- D.; Declairieux, C.; Seo, G.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Metivier, R.; Poriel, C., *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 4156
- 2) 2-Substituted vs 4-substituted-9,9'-spirobifluorene host materials for green and blue phosphorescent OLEDs: a structure-property relationship study, Thiery, S.; Declairieux, C.; Tondelier, D.; Seo, G.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Metivier, R.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., *Tetrahedron*, **2014**, 70, 6337
 - 3) *Ortho*-, *meta*-, and *para*-dihydroindeno[1,2-b]fluorene derivatives as host materials for phosphorescent OLEDs, Romain, M.; Thiery, S.; Shirinskaya, A.; Declairieux, C.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Metivier, R.; Poriel, C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 1176
 - 4) 4-Pyridyl-9,9'-spirobifluorenes as Host Materials for Green and Sky-Blue Phosphorescent OLED, Thiery, S.; Tondelier, D.; Declairieux, C.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Métivier, R.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 5790
 - 5) Spirobifluorene-2,7-dicarbazole-4'-phosphine oxide as host for high performance single-layer green phosphorescent OLED devices, Thiery, S.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jacques, E.; Robin, M.; Métivier, R.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., *Org. Lett.*, **2015**, En cours de publication

D'autre part, dans le cadre de collaborations avec le Dr. F. Camerel, j'ai participé à deux autres articles dans la thématique des « cristaux liquides ».

- 6) Luminescence modulation in liquid crystalline phases containing a dispiro[fluorene-9,11'-indeno[1,2-b]fluorene-12',9"-fluorene] core, Thiery, S.; Heinrich, B.; Donnio, B.; Poriel, C.; Camerel, F., *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 4265
 - 7) Modulation of the Electronic and Mesomorphic Properties of Alkynyl–Spirobifluorene Compounds as a Function of the Substitution Pattern, Thiery, S.; Heinrich, B.; Donnio, B.; Poriel, C.; Camerel, F.; *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 10564
1. Amano, H.; Sawaki, N.; Akasaki, I.; Toyoda, Y., *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48 (5), 353-355.
 2. Shuji, N., *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, 30 (10A), L1705.
 3. Shuji, N.; Takashi, M.; Masayuki, S., *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, 30 (12A), L1998.

4. Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R., *Nature* **1998**, 395 (6698), 151-154.
5. Tao, Y.; Yang, C.; Qin, J., *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40 (5), 2943-2970.
6. Poriel, C.; Cocherel, N.; Rault-Berthelot, J.; Vignau, L.; Jeannin, O., *Chem. Eur. J.* **2011**, 17 (45), 12631-12645.
7. Thirion, D.; Romain, M.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (15), 7149-7157.
8. Romain, M.; Thiery, S.; Shirinskaya, A.; Declairieux, C.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Métivier, R.; Poriel, C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54 (4), 1176-1180.

Chapitre 1

Introduction aux diodes
organiques électrophorescentes
Revue bibliographique sur les
dérivés de SpiroBiFluorène

I) Introduction aux diodes organiques électrophosphorescentes (PhOLED).....	11
1) Diode organique électroluminescente (OLED).....	11
2) Luminescence.....	12
3) Electroluminescence.....	15
4) Diodes organiques électrophosphorescentes	16
5) Caractéristiques des OLEDs.....	18
II) Revue : Synthèses de dérivés de SpiroBiFluorène (SBF).....	20
1) Dérivés du SBF substitué en position 2	20
a) Synthèse.....	20
b) Applications.....	23
2) Dérivés du SBF substitué en position 3	24
a) Synthèse.....	24
b) Applications.....	26
3) Dérivés du SBF substitué en position 1	27
a) Synthèse.....	27
b) Applications.....	28
4) Dérivés du SBF substitué en position 4	29
a) Synthèse.....	29
b) Applications.....	31
5) Présentation des dérivés de SBF étudiés lors de cette thèse.....	32
III) Bibliographie.....	34

I) Introduction aux diodes organiques électrophosphorescentes (PhOLED)

1) Diode organique électroluminescente (OLED)

Une OLED monocouche est un dispositif électronique constitué d'une couche émissive organique (EML, Emitting Layer) comprise entre une cathode métallique et une anode transparente (Figure 1). Lorsque le dispositif est soumis à une tension électrique, des électrons sont injectés à la cathode, les molécules constituant l'EML sont alors réduites par injection d'un électron supplémentaire dans leur orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital); à l'anode des trous sont injectés, les molécules de l'EML sont donc oxydées par retrait d'un électron de leur orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital). Ces charges (électrons et trous) vont migrer sous influence de la tension électrique dans la couche émissive et se recombiner pour former un exciton qui va émettre un photon en se désexcitant. La lumière est visible à travers l'électrode transparente qui peut être solide (verre/oxyde d'étain-indium) mais aussi souple (téréphtalate de polyéthylène/oxyde d'étain-indium) dans les dispositifs OLEDs flexibles.

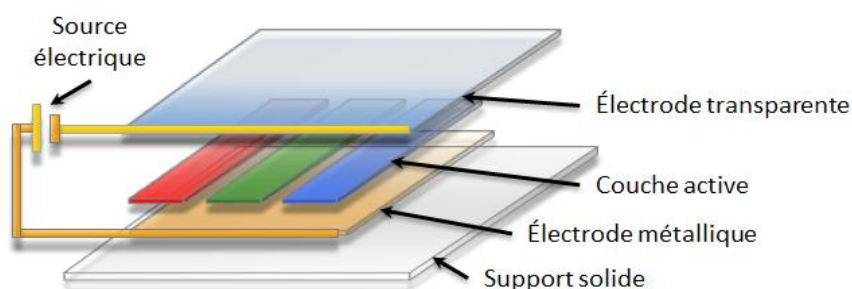


Figure 1 : Schéma d'une OLED monocouche

Les performances des OLEDs monocouches sont classiquement très faibles ($\text{EQE} < 5\%$). Afin d'améliorer les performances des diodes, des modifications doivent être apportées à cette architecture. La manière la plus usuelle est d'insérer d'autres couches moléculaires entre les électrodes et la couche émissive, on parle alors d'OLED multicouche (Figure 2). Tout d'abord il est possible que le transport des charges dans la couche émissive soit insuffisant, dans ce cas il est possible d'insérer des couches de transport de trous (HTL, Hole Transporting Layer) ou d'électrons (ETL, Electron Transporting Layer) contenant des molécules ayant de fortes mobilités de charge. D'autre part, les couches bloqueuses de trous (HBL, Hole Blocking Layer) sont constituées de matériaux avec une HOMO profonde et sont placés entre l'EML et l'ETL, leur rôle est de confiner les trous dans la couche émissive en

empêchant l'accès à la cathode. Inversement les bloqueurs d'électrons (EBL, Electron Blocking Layer) ont une LUMO élevée empêchant les électrons de rejoindre l'anode. Enfin, les couches injectrices de charge (HIL, Hole Injecting Layer et EIL, Electron Injecting Layer) servent de niveau intermédiaire entre les électrodes et les niveaux d'énergie des autres molécules organiques de la diode.

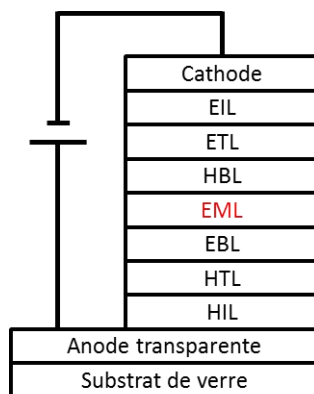


Figure 2 : Schéma d'une OLED multicouche.

Dans une OLED, grâce à la technologie multicouche, il est possible d'adapter le dispositif à la molécule émissive. Néanmoins les molécules doivent être choisies judicieusement, en effet de l'écart entre la HOMO et la LUMO dépend directement l'énergie du photon issu de la luminescence. L'énergie de ce photon est reliée à la couleur émise par le dispositif. Dans le cas de la couleur bleue, l'émission recherchée se situe à des longueurs d'onde comprises entre 435 nm et 480 nm, impliquant un écart HOMO-LUMO (gap) proche de 3,0 eV

Il faut également noter que la variété de couches intermédiaires est limitée et dans le cas d'une molécule ayant des niveaux d'énergie trop extrêmes il sera difficile de trouver des matériaux bloqueurs de charges. En effet si une molécule possède une très haute HOMO ou une très basse LUMO, il sera difficile de trouver un matériau dont les niveaux d'énergie pourront s'adapter à la fois à celle de la molécule et à celles des électrodes.

Ces dispositifs multicouches permettent une amélioration des performances, cependant, le grand nombre d'architectures différentes rapportées dans la littérature entraîne des difficultés lors de la comparaison des performances des dispositifs.

2) Luminescence

Les phénomènes de luminescence se produisent dans un certain type de molécules appelées luminophores. On parle de photoluminescence lorsque ce sont des photons qui

excitent la molécule et d'électroluminescence lorsque l'excitation provient d'un champ électrique. Quand une molécule absorbe de l'énergie (flèche 1, Figure 3), elle passe de son état fondamental (S_0) singulet, à un état excité singulet (S_1). La molécule va ensuite perdre de l'énergie en se réarrangeant dans sa géométrie la plus stable (flèche 2, Figure 3). Ensuite, elle peut retourner à son état fondamental par conversion interne (IC: Internal conversion) (flèche 3, Figure 3), l'énergie sera donc convertie en énergie vibrationnelle, ce qui équivaut à une perte d'énergie sous forme de chaleur. Le retour à l'état fondamental peut également se faire par émission d'un photon, on parle alors de fluorescence (flèche 4, Figure 3). Enfin, l'état excité singulet (S_1) peut être également converti en état excité triplet (T_1) par croisement intersystèmes (ISC: Intersystem crossing) (flèche 5, Figure 3). Là encore à partir de cet état excité triplet (T_1), le retour à l'état fondamental peut se faire de manière non radiative ou par émission d'un photon, ce qui est alors appelé phosphorescence (flèche 6, Figure 3).

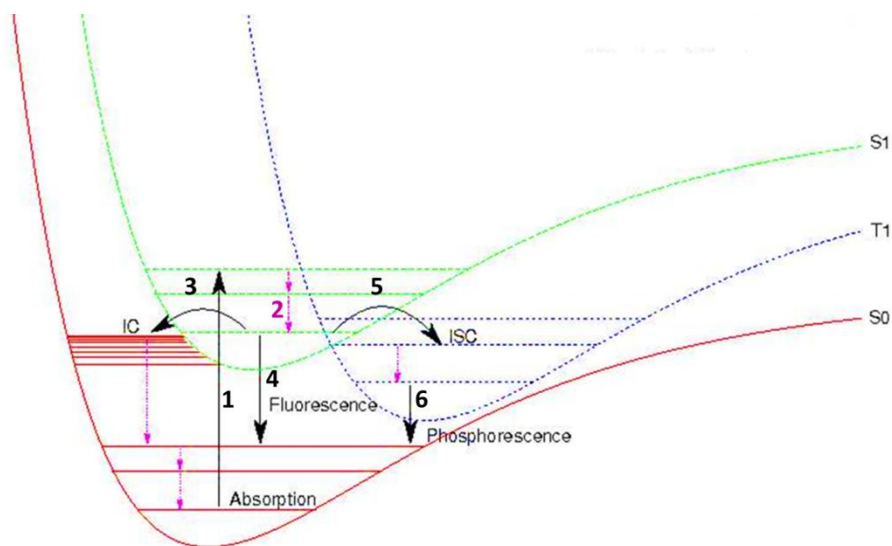


Figure 3 : Diagramme de Jablonski-Perrin-Morse

Lorsqu'une molécule passe dans son premier état excité (S_1), on considère qu'un électron passe de la HOMO à la LUMO. L'écart HOMO/LUMO, appelé gap, est une caractéristique de la molécule qui peut être estimée de différentes manières (optique, électrochimique ou spectrométrie photoélectronique UV). Le gap optique est mesuré par observation des transitions électroniques HOMO-LUMO, c'est-à-dire par la transition d'absorption de plus faible énergie ou par la transition d'émission de plus haute énergie. Cependant, ces deux méthodes de détermination du gap conduisent rarement à des valeurs identiques étant donné qu'une perte d'énergie par relaxation peut avoir lieu à l'état excité (flèche 2, Figure 3). Cet écart énergétique est quantifié par le déplacement de Stokes qui correspond à la différence entre l'énergie absorbée et l'énergie émise.

Une autre valeur intrinsèque à la molécule est son rendement quantique, c'est le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés. Celui-ci rend compte des phénomènes de conversion interne (flèche 3, Figure 3). En effet la désexcitation d'une molécule excitée ne se fait uniquement via la luminescence, un certain pourcentage des états excités fera de la conversion interne et le reste conduira à de la luminescence. Le rendement quantique (exprimé en %) renseigne sur la proportion d'états excités conduisant à l'émission d'un photon. D'un point de vue expérimental, cette caractéristique moléculaire est déterminée par comparaison à des références choisies en fonction de leur longueur d'émission : le sulfate de quinine (55% 350-580 nm), la fluorescéine (95%, 490-620 nm) ou la rhodamine 6G (94%, 510-700 nm) sont les références les plus utilisées.¹

D'un point de vue expérimental, il est possible de distinguer la fluorescence de la phosphorescence. Du fait du passage par deux états excités différents (singulet et triplet), la molécule phosphorescente perd plus d'énergie en réorganisation, elle présente donc généralement un déplacement de Stokes plus grand que celui des molécules fluorescentes pour lesquelles le déplacement de Stokes est faible voire inexistant, ce qui sera le cas pour plusieurs molécules étudiées au cours de cette thèse.

Donc à $t = \tau$: $A(\tau)$

Équation 1 Equation d'un déclin de luminescence (A) et signification du temps de vie (τ)

D'autre part la fluorescence est un phénomène rapide ; le temps de vie, qui exprime la durée nécessaire à la disparition de 63% (Équation 1) des états excités, est inférieur à la microseconde (10^{-10} - 10^{-7} s) dans le cas de la fluorescence. Le croisement inter-systèmes et la phosphorescence sont des transitions présentant une inversion de spin, ce sont donc des transitions interdites possédant de très faibles probabilités de se produire. De ce fait, la durée de vie de la phosphorescence est beaucoup plus longue, de quelques microsecondes à quelques heures (10^{-5} - 10^4 s). Enfin, la probabilité d'observer ces transitions augmente dans les systèmes possédant des atomes à fort couplage spin-orbite.² Dans ces matériaux, il existe un couplage entre le moment magnétique orbitalaire et le moment magnétique de spin ce qui augmente la probabilité des transitions entre états de spin différents. D'un point de vue structural, ce paramètre augmente proportionnellement à Z^4 (Z étant le numéro atomique). La phosphorescence est donc le plus souvent observée dans des complexes organométalliques à base de métaux de transition (Ir, Pt, Ru,).

3) Electroluminescence

Dans une OLED, les molécules sont excitées par le champ électrique. Un électron est retiré de la HOMO à l'anode et un électron est ajouté dans la LUMO coté cathode. Après migration, ces charges peuvent se recombiner et former un exciton, c'est-à-dire une molécule à l'état excité. Du fait de la décorrélation des électrons, on observe une distribution statistique entre les états triplet et singulet. Ainsi du fait du ratio 1/3 entre les états singulet et triplet, il y a 25% d'états singulets et 75% d'états triplets dans la zone de recombinaison des excitons.

Dans le cas de la molécule fluorescente, une partie des états excités singulets conduisent à de la fluorescence et la totalité des états excités triplets sont perdus en conversion interne du fait de la nature interdite de la transition. Nous avons donc un rendement maximal interne (IQE) d'émission de 25%.

Pour une molécule phosphorescente, les excitons singulets sont convertis par croisement inter-systèmes en excitons triplets, et ceux-ci, en plus des 75% d'excitons triplets initiaux conduisent à de la phosphorescence. Dans ce cas, le rendement théorique de luminescence interne peut atteindre de 100%, soit un rendement externe autour de 20%.³ Donc l'utilisation de molécules phosphorescentes dans les OLEDs semble intéressante. Néanmoins la préparation d'OLED constituée exclusivement de molécules phosphorescentes conduit à une très faible émission.⁴ En effet, lorsqu'il existe une forte population d'excitons triplets, un phénomène d'annihilation triplet-triplet peut avoir lieu. Ce processus consiste en une première étape de neutralisation entre deux molécules appelées donneur et accepteur, qui est suivie dans un second temps d'un ISC (Figure 4).⁵ Au bilan, un seul état excité a été neutralisé.

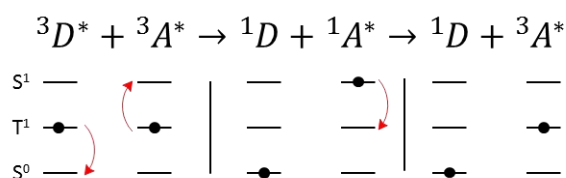


Figure 4 : Annihilation triplet-triplet

Le même phénomène peut apparaître via une interaction triplet-polaron, un polaron désigne une molécule chargée et son voisinage, qui se retrouve polarisé. Dans les systèmes où l'on rencontre une forte concentration d'excitons et de polarons, une neutralisation de ces états excités est également possible (Figure 5).⁶

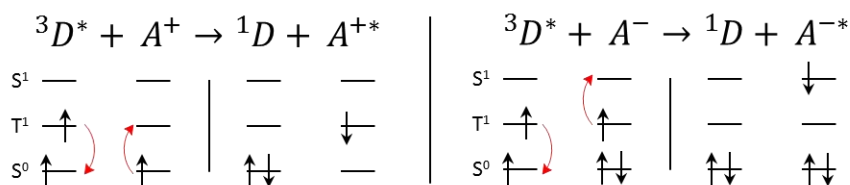
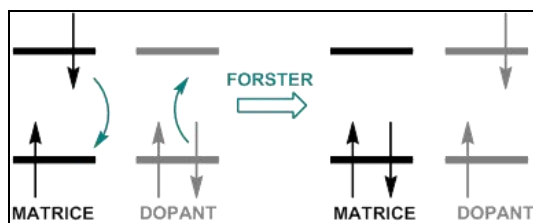


Figure 5 : Neutralisation des états excités triplets par interaction avec un polaron

4) Diodes organiques électrophosphorescentes

Le système matrice-dopant consiste à intégrer quelques pourcents de complexe phosphorescent (dopant) dans la couche émissive composée d'une molécule organique (matrice). Dans cette architecture, les molécules voisines du complexe phosphorescent sont des molécules organiques, ce qui supprime l'interaction entre complexes mais crée de nouvelles interactions entre la matrice et le dopant. Il existe deux types de transfert d'énergie entre un exciton et une molécule dans son état fondamental (Figure 6). Lors d'un transfert d'énergie Förster, l'exciton retourne à son état fondamental en transférant son énergie à une molécule proche qui passe à son tour à l'état excité. Ce type de transfert obéit aux mêmes règles qu'une transition électronique, les transferts d'énergies entre des configurations électroniques d'états de spin différents sont donc interdits. Le transfert Förster n'implique donc que les états excités singulets. Le transfert d'énergie Dexter s'apparente à un transfert d'électrons, l'exciton et une molécule vont s'échanger un électron de la LUMO et un électron de la HOMO. Ce transfert conserve donc le spin de l'exciton, les transferts singulet-singulet et triplet-triplet sont donc possibles. Enfin, le transfert Förster décroît avec la distance entre les deux espèces (D) comme $1/D^6$, et le transfert Dexter décroît comme e^{-D} . Ceci implique que le transfert Dexter décroît plus rapidement que le Förster, et qu'il nécessite un recouvrement entre les deux molécules. Pour conclure, les transferts singulet-singulet se font à courte distance par un transfert Förster et les transferts triplet-triplet se font par contact par un transfert Dexter.



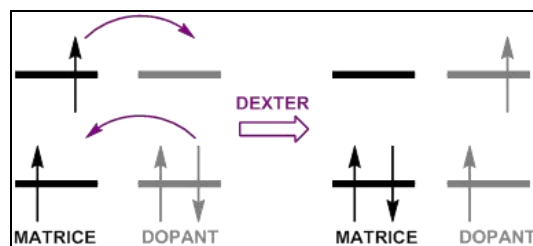


Figure 6 : Transferts d'énergie Förster et Dexter

Afin d'optimiser ces transferts, les différents niveaux d'énergie doivent être adaptés aux molécules choisies. Pour observer un transfert, les deux niveaux concernés doivent être proches en énergie. Avec une différence d'énergie de l'ordre de 0,2 eV, il est possible d'avoir un transfert exothermique total dans lequel l'exciton de la matrice va transférer son énergie vers le complexe de façon non réversible. En effet, si les deux états sont proches, on peut observer un transfert inverse du dopant vers la matrice et la multiplication de ces transferts conduit à une perte d'énergie.

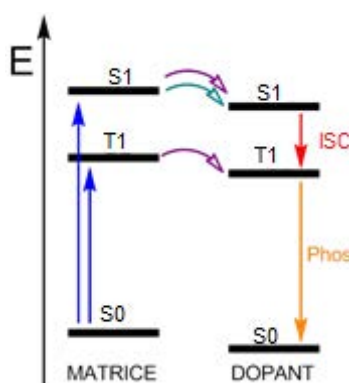


Figure 7 : Transfert d'énergie dans un système matrice/dopant

Dans une PhOLED, les excitons singulets et triplets vont être générés dans une couche mixte composée de la matrice et du dopant (Figure 7). Dans la matrice, les excitons singulets et triplets vont être transférés vers le dopant par transfert Förster et/ou Dexter. Les excitons singulets du dopant peuvent être convertis en excitons triplets qui conduiront à de la phosphorescence. Ainsi l'architecture matrice-dopant conserve un rendement théorique de 100% tout en s'affranchissant des phénomènes d'annihilation triplet-triplet.

Afin d'obtenir les meilleures performances possibles, il faut bien choisir le couple matrice/dopant. En effet, il est capital que les niveaux d'énergie des états singulets (E_S) et triplet (E_T) soit supérieurs respectivement à ceux du dopant afin que le transfert d'énergie matrice vers dopant soit total. Pour optimiser le transfert S_1 - S_1 , les niveaux de la HOMO et LUMO de la matrice doivent englober ceux du dopant (LUMO du dopant plus basse que celle de la matrice et HOMO du dopant plus haute que celle de la matrice). Enfin, le choix du

dopant va directement influencer la longueur d'onde d'émission, étant donné que c'est à partir de son niveau triplet que la phosphorescence sera émise.

5) Caractéristiques des OLEDs

Les OLEDs et les phénomènes liés à l'électroluminescence sont caractérisés par différentes grandeurs :

- Le lumen (lm), qui mesure le flux lumineux, calibré par la détection de l'œil humain.
- Le candela (cd), qui mesure l'intensité lumineuse en lumen/stéradian, anciennement défini par l'émission d'une bougie.
- La luminance (L en cd/m^2), qui est le rapport de l'émission de la diode par sa surface.
- La densité de courant (J en mA/cm^2), qui est le rapport du courant injecté par la surface de la diode.
- L'efficacité en courant (CE, "current efficiency" en cd/A), qui est le rapport de l'émission par le courant, ou de façon expérimentale le rapport de la luminance par la densité de courant (J en mA/cm^2):
- L'efficacité énergétique (PE, "luminous power efficiency" en lm/W), qui, à l'inverse de l'efficacité lumineuse, tient compte de la tension appliquée au dispositif:

En plus de ces unités, les dispositifs ont des caractéristiques différentes, permettant de rendre compte de leurs propriétés :

- La tension de seuil (V_{on}), qui est la tension à partir de laquelle la diode émet de la lumière, souvent mesurée à $L = 1 \text{ cd/m}^2$.
- L'efficacité quantique interne (IQE, "internal quantum efficiency"), défini par l'équation :

Où β représente le rendement de recombinaison c'est-à-dire le rendement de formation des excitons. ρ représente la proportion d'excitons pouvant émettre de la lumière (0,25 pour les émetteurs fluorescents et 1 pour les phosphorescents). Et η_{PL} est le rendement quantique de luminescence du chromophore, ce qui suppose qu'il n'y a qu'un émetteur dans l'OLED. Cet IQE est plus un indice théorique qu'une véritable valeur, il ne peut pas être mesuré.

- L'efficacité quantique externe (EQE, "external quantum efficiency"), défini par rapport à l'IQE via l'équation suivante:

Où η_{opt} représente le rendement optique, soit la proportion des photons émis qui sortent de la diode. Ce paramètre évolue grandement en fonction de la structure du dispositif et de l'indice de réfraction (n) des couches constituant.

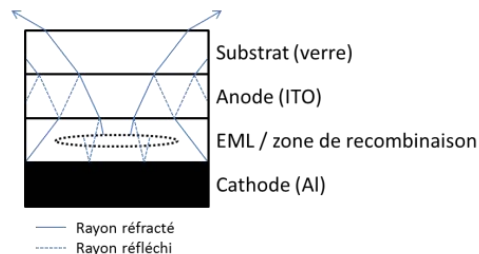


Figure 8 : Principe du rendement optique η_{opt}

Ainsi un rayonnement émis dans la couche émissive sera réfracté et réfléchi plusieurs fois avant d'atteindre l'extérieur de la diode (Figure 8). Dans un cas simple on a :

—, soit 20% dans le cas du verre ($n = 1,5$). L'EQE peut être mesuré directement en faisant le rapport des photons mesurés par les charges consommées, c'est une valeur qui ne prend pas en compte la sensibilité de l'œil humain.

- Les coordonnées chromatiques, définies par la commission internationale de l'éclairage (CIE), qui informent sur la couleur d'émission. Elles sont rapportées sur un diagramme à deux dimensions x et y qui définissent la chromacité.

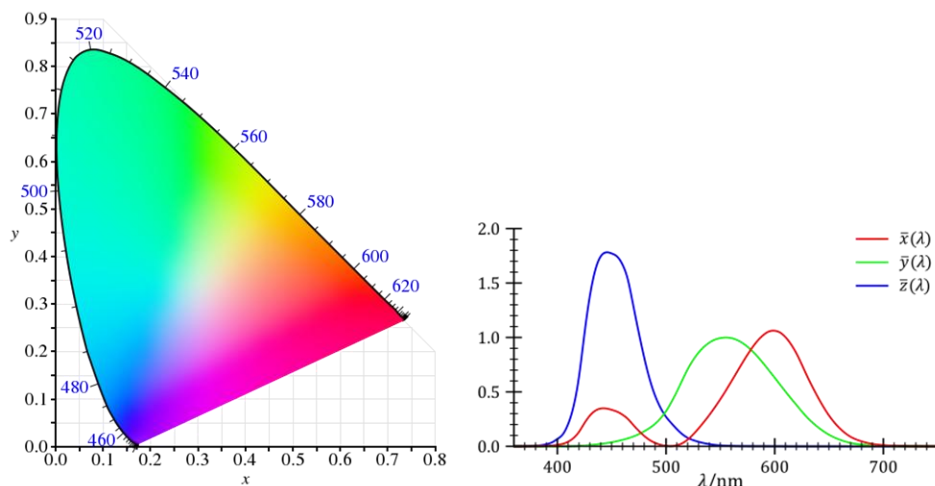


Figure 9 : Diagramme CIE 1931 et fonctions colorimétriques.

A partir d'un spectre d'émission trois coordonnées X , Y et Z sont calculées à partir des fonctions colorimétriques (\bar{x} , \bar{y} , \bar{z}):

$I(\lambda)$ étant l'intensité de l'émission à la longueur d'onde λ . Ces trois coordonnées (X, Y, et Z) sont ensuite normalisées (x, y, et z respectivement) de sorte de $x+y+z = 1$. Le système de coordonnées CIE le plus utilisé est le (x,y,Y), dans lequel x et y renseignent sur le chromacité et Y renseigne sur la luminance, \bar{y} étant l'efficacité lumineuse spectrale de l'œil humain.

II) Revue : Synthèses de dérivés de SpiroBiFluorène (SBF)

Le 9,9'-SpiroBiFluorene (**9,9'-SBF**) (Figure 10) a été synthétisé pour la première fois en 1930 par Clarkson and Gomberg ⁷, et fait partie de la grande famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Il aura fallu attendre vingt années pour que la chimie liée au **9,9'-SBF** se développe peu à peu,⁸ et que de nouvelles applications soient réalisées. Salbeck ^{9,10} ouvre la voie à l'utilisation du **9,9'-SBF** et ses dérivés pour la plupart substitués en position 2 et 7, en électronique organique en 1995, avec la réalisation d'OLED et plus tard au sein de cellules organiques photovoltaïques (OPV)¹¹, ou pour de l'optique non-linéaire (NLO)¹².

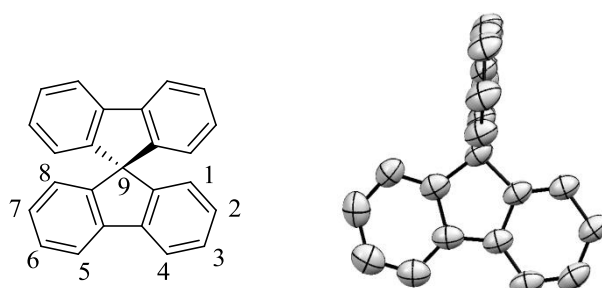


Figure 10 : Nomenclature du 9,9'-SpiroBiFluorène (**9,9'-SBF**) et sa structure cristallographique

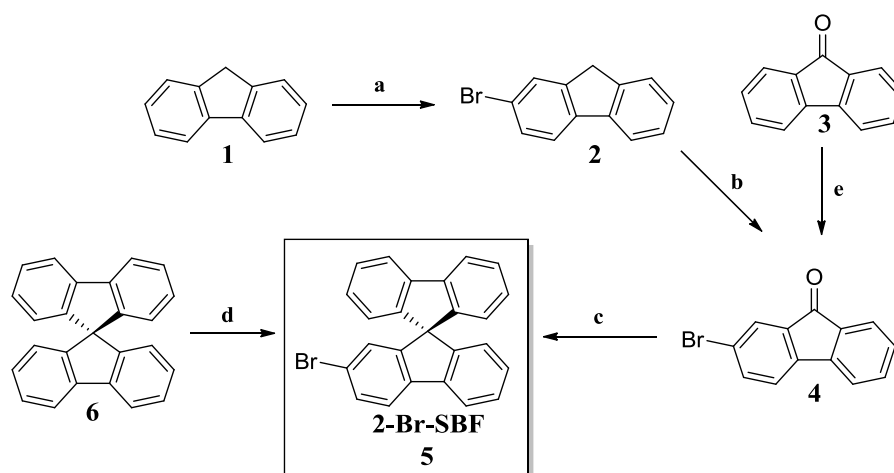
Le **9,9'-SBF** illustre un nouveau concept où deux systèmes π conjugués sont séparés spatialement par un pont spiro : c'est le concept 2π -1spiro. Comme nous le verrons par la suite, cette architecture permet de moduler efficacement les deux différents systèmes π , tout en empêchant les interactions entre ces deux systèmes grâce au pont spiro.

1) Dérivés du SBF substitué en position 2

a) Synthèse

Les dérivés du SBF substitués en position 2 sont parmi les plus courants à cause de la réactivité intrinsèque du fluorène. En effet, une part importante de la chimie développée pour

l'électronique organique se fait via des systèmes aromatiques halogénés et des réactions de couplages catalysées. L'halogénéation du fluorène et donc du **9,9'-SBF** se fait en premier sur la position para, soit la position 2. Les dérivés du SBF en position 2 ont donc une place prépondérante dans la littérature, avec 57% des molécules issus du SBF qui possède au moins une substitution en position 2 (1-SBF : 613 (3,6 %), 2-SBF : 9705 (56,8 %), 3-SBF : 4026 (23,6 %) et 4-SBF : 2729 (16 %) molécules (17073 au total), selon SciFinder au 27/07/2015).



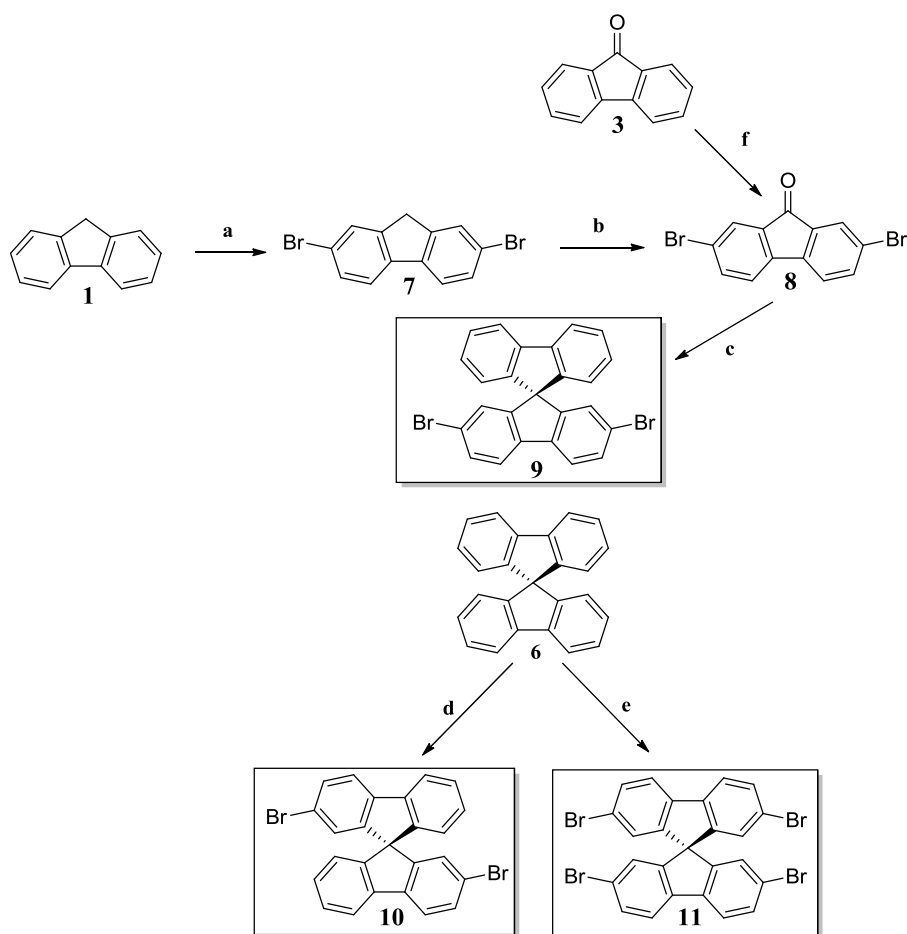
a : NaBr, H₂SO₄, H₂O₂, H₂O, 1,2-dichloroethane 33 %¹³ ; **b** : K₂Cr₂O₇, AcOH, 92 %¹³ ; **c** : 2-bromobiphenyl, Mg, THF reflux puis 2-bromofluorén-9-one puis AcOH reflux 80 %¹³ ; **d** : Br₂, FeCl₃, H₂O puis NaHSO₃ 78 %¹⁴ ; **e** : N-bromosuccinimide, CH₃SO₃H, 71 %¹⁵.

Schéma 1 : Synthèse du **2-Br-SBF (5)**

Il existe deux chemins possibles pour accéder au **2-Br-SBF (5)**, soit par la bromation directe du **9,9'-SBF (6)** (voie d, Schéma 1), soit via la formation de la 2-bromo-fluorén-9-one (**4**) (à partir du fluorène (**1**) (voie a et b) ou de la fluorénone (**3**) (voie e)). La monobromation du fluorène (**1**) est largement décrite dans la littérature, la première méthode a été mise au point par Jiang en 2008 (voie a, Schéma 1)¹³. La difficulté réside dans la maîtrise de la monobromation et ensuite dans la séparation du 2-bromofluorène (**2**), du fluorène (**1**) n'ayant pas réagi et du 2,7-dibromofluorène (**7**) qui a pu être formé. Le 2-bromo-fluorène (**2**) est ensuite facilement oxydé en 2-bromo-fluorén-9-one (**4**) (voie b, Schéma 1)¹³. Ensuite, le réactif de Grignard du 2-bromo-biphényle est mis en réaction avec la 2-bromo-fluorén-9-one (**4**), l'attaque nucléophile du magnésien sur la cétone conduit, après hydrolyse, au fluorénol correspondant. En général, ce fluorénol n'est pas isolé, et la cyclisation électrophile intramoléculaire est réalisée directement dans l'acide acétique, pour conduire au **2-Br-SBF (5)** (voie c, Schéma 1)¹³. En trois étapes, on produit le **2-Br-SBF (5)**, avec un rendement global de 24%. A noter que l'on peut également réaliser la bromation sur la fluorén-9-one (**3**)

et ainsi accéder à la 2-bromo-fluorénone (**4**), la séparation des divers produits de bromation restera toujours problématique (voie e, Schéma 1).¹⁵ Et la synthèse du 2-Br-SBF se fera alors en deux étapes avec un rendement de 57%.

Le **9,9'-SBF (6)** se synthétise très facilement et est vendu à un prix abordable (50 € le gramme, chez Alfa Aesar), il est logique de vouloir halogéner celui-ci. En 2003, Hachiya a décrit dans un brevet la monobromation du **9,9'-SBF (6)** (voie d, Schéma 1)¹⁴ ; la difficulté étant toujours d'arrêter la réaction à la monobromation et la séparation des divers produits d'halogénations.



a : Al_2O_3 , CuBr_2 , CCl_4 98 %¹⁶, **b** : CrO_3 , Ac_2O , 94 %¹⁷, **c** : Mg , 2-bromo-biphenyl, Et_2O , puis HCl AcOH , 86 %¹⁸, **d** : Br_2 , FeCl_3 , CHCl_3 88 %¹⁸, **e** : Br_2 , CHCl_3 , 100 %¹⁹, **f** : Br_2 , FeCl_3 , CHCl_3 , 81 %²⁰

Schéma 2 : Synthèse des SBF polyhalogénés en position 2 et 7

Comme nous l'avons déjà écrit, les réactions d'halogénéation produisent souvent de nombreux sous-produits de polyhalogénéation. Suivant le synthon de départ on peut accéder ainsi à différents SBF polyhalogénés sur les positions 2 et 7. En partant du **9,9'-SBF (6)**, la

première bromation conduira à la formation du **2-Br-SBF (5)**, la bromation va alors désactiver le fluorène halogéné à cause de l'effet attracteur du brome. La seconde bromation se fera alors sur le fluorène non bromé, conduisant au 2,2'-dibromo-SBF (**10**) avec un très bon rendement de 88 % (voie d, Schéma 2). En poursuivant la réaction d'halogénéation, on peut réussir à halogéner les positions 7 des deux fluorènes, aboutissant alors au 2,2',7,7'-tétrabromo-SBF (**11**) avec un rendement quantitatif (voie e, Schéma 2).

On peut tout de même avoir la possibilité de synthétiser un SBF substitué en position 2 et 7 via une halogénéation du fluorène (**1**) ou de la fluorénone (**3**). La double bromation du fluorène (**1**) développé par Kodomari,¹⁶ conduit au 2,7-dibromo-fluorène (**7**) (voie a, Schéma 2). Ce dibromo-fluorène (**7**) est oxydé en la cétone correspondante (**8**) (voie b, Schéma 2). La 2,7-dibromo-fluorénone (**8**) peut également être obtenue avec une double bromation de la fluorénone (**3**) (voie f, Schéma 2). Le réactif de Grignard du 2-bromo-biphényle piège la 2,7-dibromo-fluorénone (**8**), qui après hydrolyse conduit au fluorénol correspondant. La substitution électrophile aromatique intramoléculaire du fluorénol en milieu acide conduit au 2,7-dibromo-SBF (**9**). Ainsi, en deux ou trois étapes, nous pouvons synthétiser (**9**) avec un rendement global qui varie de 70 % à 79 % respectivement.

b) Applications

Comme nous l'avons vu précédemment, la chimie du fluorène et du SBF est riche, ce qui permet de synthétiser un nombre important de molécules. Ainsi, les exemples d'utilisation en OLED phosphorescente utilisant une matrice basée sur un dérivé du 2-SBF sont nombreux et nous ne citerons que quelques exemples.

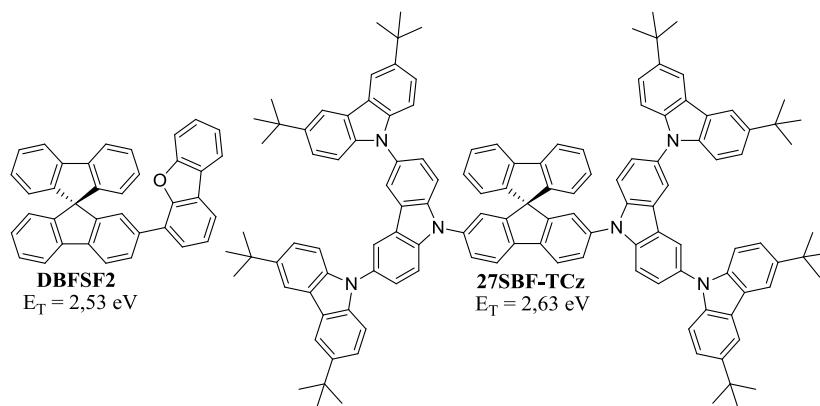


Figure 11 : Molécules basées sur le 2-SBF utilisé en PhOLED^{21,22}

Comme nous le montrerons dans le chapitre 2, la substitution en position 2 du SBF entraîne une forte extension de la conjugaison, et par conséquent une baisse drastique de l'énergie de l'état triplet. Ainsi, l'équipe de L.-S. Liao a synthétisé le 2-dibenzofuran-SBF (**DBFSF2**), qui possède une faible énergie de l' E_T (2,53 eV) et par conséquent la molécule a été testée uniquement en PhOLED verte avec le dopant Ir(ppy)₂(acac). Les performances maximales atteintes sont excellentes avec un EQE de 20,2 %, avec une architecture suivante : ITO/MoO₃/NPB/TCTA/**DBFSF2**:Ir(ppy)₂(acac) (8%)/TPBi/Liq/Al. Le même constat sur l'abaissement de l'énergie de l' E_T est observé par l'équipe de Y. Sun avec la molécule **27SFB-TCz** (E_T : 2,63 eV). Il est donc impossible d'utiliser cette molécule avec un dopant phosphorescent bleu, mais le niveau d'énergie de l' E_T est suffisant pour être employé avec un dopant phosphorescent vert. L'architecture utilisée est la suivante : ITO/PEDOT:PSS/**27SFB-TCz**:Ir(mppy)₃ (8%)/TPBi/Cs₂CO₃/Al ; les performances maximales restent modérées avec un EQE de 9,5 %.

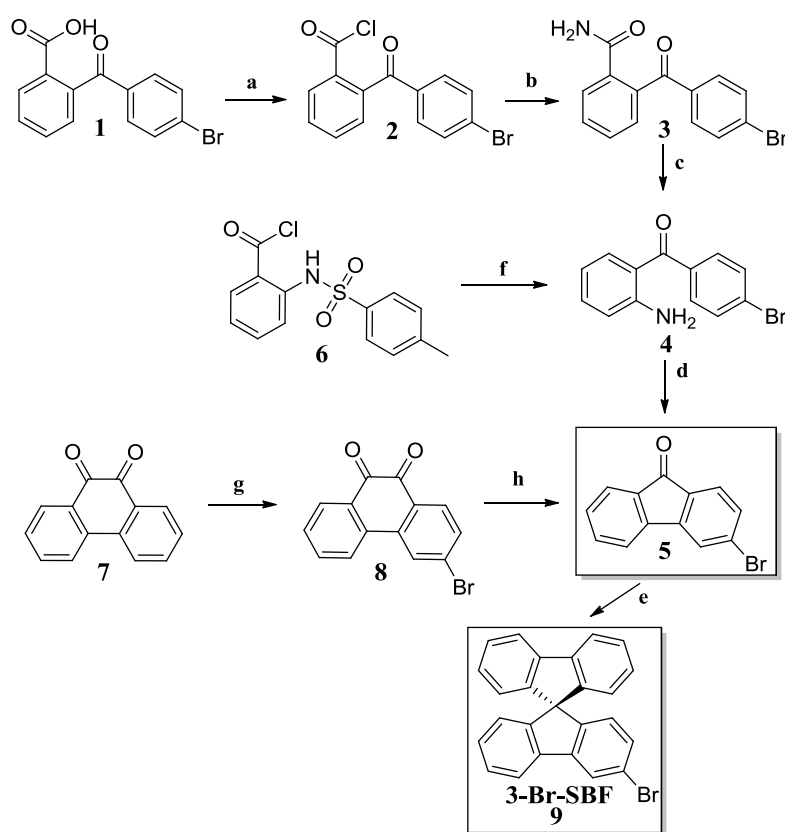
2) Dérivés du SBF substitué en position 3

a) Synthèse

La position 3 du SBF est la plus intéressante pour des applications en tant que matrices hôtes pour des OLEDs phosphorescentes. En effet, la position 3 est une substitution méta entraînant une importante rupture de conjugaison, permettant de conserver un haut état triplet pour les matrices. C'est la principale raison qui a poussé de nombreux chercheurs à s'intéresser à la chimie des SBF substitués en position 3.

Comme présenté précédemment, l'halogénéation directe du fluorène, de la fluorénone ou du **9,9'-SBF** ne conduit jamais à une halogénéation en position 3. La voie d'accès la plus directe au **3-Br-SBF (9)** passe par la synthèse de la 3-bromo-fluorénone (**5**) (Schéma 3). Le SBF correspondant est ensuite synthétisé par piégeage de la fluorénone (**5**) par le biphenyl-2-yl-lithium, qui donne le fluorénol correspondant ; la cyclisation intramoléculaire est alors effectuée en milieu acide. C'est cette voie qui a été choisie pour l'accès au **3-Br-SBF (9)** qui passe donc par la synthèse de la 3-bromo-fluorén-9-one (**5**), son piégeage avec le biphenyl-2-yl-lithium puis sa cyclisation de l'alcool obtenu en milieu acide avec un rendement de 94%²³ (voie e, Schéma 3). L'accès à la fluorénone (**5**) a été décrite en 1935 par Miller à partir de la (2-aminophényl)(3-bromophényl)méthanone (**4**) obtenue selon deux voies de synthèses

différentes. La première voie de synthèse se fait à partir de l'acide 2-(3-bromobenzoyl)benzoïque (**1**), transformé en chlorure d'acide correspondant (**2**) (voie a, Schéma 3), puis en amide (**3**) (voie b, Schéma 3). Cet amide est ensuite transformé en l'amine correspondante (**4**) via la réaction de dégradation d'Hofmann (voie c, Schéma 3), avec un rendement pour ces trois étapes de 72 %. La seconde voie d'accès au composé (**4**) débute par une acylation de Friedls et Craft sur le bromobenzène avec le composé (**6**), puis par une désulfonation de la fonction sulfamide, avec un rendement 28% (voie f, Schéma 3). La 3-bromo-fluorénone (**5**) est obtenue à partir du composé (**4**) via la transformation de l'amine en dérivé diazonium, sous l'action de la température le dérivé diazonium se dégrade et une molécule de diazote est dégagée. L'attaque nucléophile aromatique du phényle halogéné permet de former la 3-bromo-fluorénone (**5**) (voie d, Schéma 3).



a : PCl_5 , C_6H_6 , 92 % ²⁴, **b** : NH_3 (l), 95 % ²⁴, **c** : NaOH 10%, NaOBr , H_2O puis EtOH , 82,5 % ²⁴, **d** : H_2SO_4 , H_2O , NaNO_2 , 92 % ²⁴, **e** : $n\text{-BuLi}$, Et_2O , 2-bromo-biphenyl, puis HCl Dioxane, AcOH , 94 % ²³, **f** : $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, AlCl_3 , puis H_2SO_4 AcOH , 28 % ²⁴, **g** : Br_2 , PhNO_2 , $(\text{PhCO}_2)_2$, 52 % ²⁵, **h** : KOH , KMnO_4 , H_2O , 93 % ²⁵

Schéma 3 : Synthèse du **3-Br-SBF** (**9**)

Formina en 2009 ²⁵ avança une nouvelle voie de synthèse de (5) se basant sur la monobromation de la phenanthrene-9,10-dione (7) ²⁶, qui s'effectue alors en position 3 (8) (voie g, Schéma 3). La contraction de cycle en milieu basique puis en milieu oxydant, conduit à la 3-bromo-fluorén-9-one (5) en deux étapes avec un rendement global de 48% (voie h, Schéma 3). C'est depuis la voie la plus utilisée pour réaliser des dérivés de fluorènes en position 3.

b) Applications

Comme nous l'avons décrit dans la partie traitant des dérivés 2-SBF, les exemples dans la littérature des dérivés 3-SBF sont moins nombreux. Toutefois, la littérature décrit plusieurs exemples d'utilisation de molécules basées sur le 3-SBF, au sein de PhOLEDs bleues. ^{27,28,29}

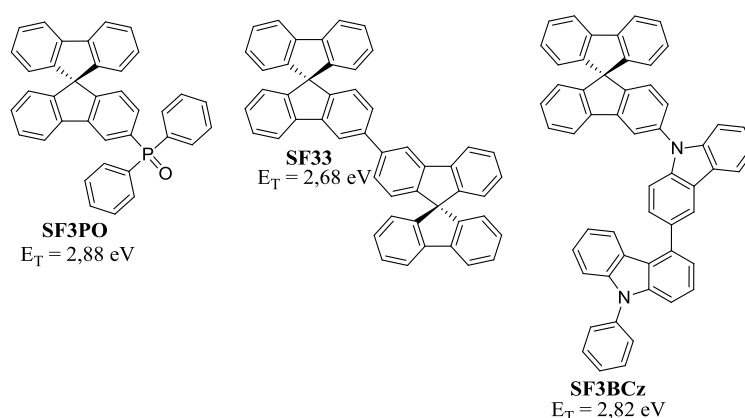


Figure 12 : Molécules basées sur le 3-SBF utilisé en PhOLED ^{27,28,29}

L'équipe de L.-S. Liao s'est fortement intéressée aux dérivés 3-SBF avec la synthèse de plusieurs molécules. ^{27,28,29} Ainsi, ils ont synthétisé l'oxyde de 3-diphénylphosphine-SBF (**SF3PO**), ²⁷ qui possède une énergie de l' E_T élevée (2,88 eV) et a été utilisé dans une PhOLED avec le dopant bleu FIr6 suivant l'architecture suivante : ITO/MoO₃:mCP (15%)/mCP/**SF3PO**:FIr6 (8%)/TmPyPB/Liq/Al. Ils obtiennent de bonnes performances avec un EQE maximal atteint de 13,6 %. Un autre exemple, avec cette fois ci un groupement donneur, a été développé par l'équipe de L.-S. Liao (**SF3BCz**). ²⁸ Cette molécule possède aussi une énergie de l' E_T élevée (2,82 eV) et a été employée avec succès dans une OLED phosphorescente bleue. L'architecture est différente cette fois ci avec : ITO/HAT-CN/TAPC/**SF3BCz**:FIrpic (8%)/TmPyPB/Liq/Al ; et les performances atteintes sont encore satisfaisantes avec 18,1 % d'EQE. Les performances obtenues pour le composé **SF33** sont plus en retrait avec un EQE maximal de 11,4 % avec toujours la même architecture de l'équipe de L.-S. Liao. L'absence de groupement donneur et accepteur sur **SF33** se fait

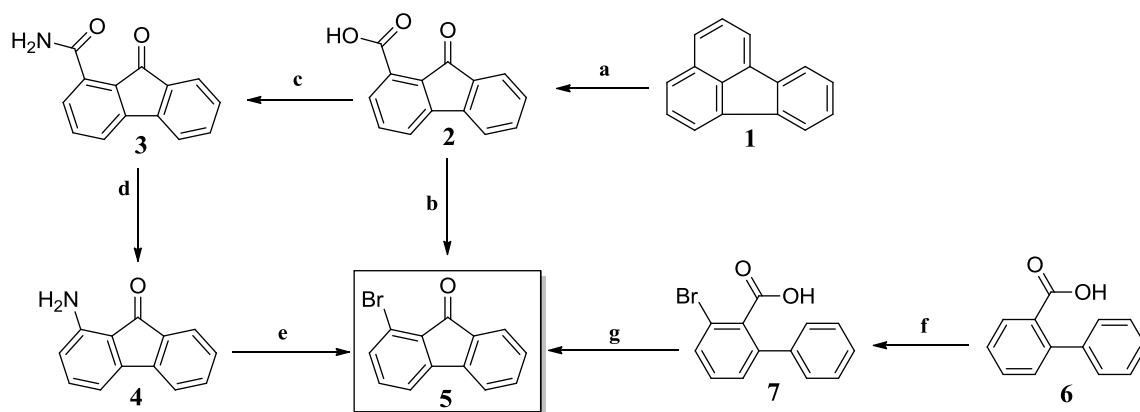
ressentir comparé aux molécules **SF3PO** et **SF3BCz**, toutefois les performances atteintes restent élevées pour un composé purement hydrocarboné.

3) Dérivés du SBF substitué en position 1

a) Synthèse

La substitution en position 1 d'un SBF est aussi fortement intéressante. En effet, il s'agit également d'une substitution en *méta*, brisant la π -conjugaison entre le fluorène et le substituant. D'une autre part, le substituant placé sur la position 1 du premier fluorène se trouvera en face du second fluorène non substitué. De ce fait, la formation d'excimères pourrait avoir lieu si le substituant est judicieusement choisi. A l'heure actuelle, aucune synthèse n'a été décrite concernant la plateforme 1-halogéno-SBF. Nous discuterons uniquement ici des voies de synthèses vers la 1-halogéno-fluorén-9-one. La synthèse du 1-bromo-SBF devrait probablement se faire facilement avec les conditions classiques déjà décrites plus haut.

Les premiers essais de synthèses pour accéder à une fluorénone substituée en position 1 se basent sur l'oxydation du fluoranthène (**1**), développé en 1935 par Fieser (voie a, Schéma 4)³⁰. On accède ainsi au 1-carboxylique-fluorén-9-one acide (**2**), cette réaction a été utilisée par la suite par deux groupes avec des approches différentes pour conduire à la 1-bromo-fluorén-9-one (**5**). Huntress en 1942 a transformé le 1-carboxylique-fluorén-9-one acide (**2**), en amide (**3**) via un chlorure d'acide (voie c, Schéma 4).³¹ Grâce à la réaction de Hofmann, Huntress a ensuite converti le 1-carboxamide-fluorén-9-one (**3**) en 1-amino-fluorén-9-one (**4**) (voie d, Schéma 4)³¹. L'étape finale repose sur une réaction de Sandmeyer, modifiant l'amide en dérivé bromé (**5**) (voie e, Schéma 4).³¹ L'obtention de (**5**) en quatre étapes se fait avec un rendement global de 22 %, à partir de (**1**). En 2002 Bronstein s'appuyant sur la réaction de Hunsdiecker, a directement modifié la 1-carboxylique-fluorén-9-one (**2**) en 1-bromo-fluorén-9-one (**5**) (voie b, Schéma 4)³². Raccourcissant ainsi la méthode mise au point par Huntress à seulement deux étapes avec un rendement global de 62 %, à partir de (**1**).



a : AcOH, CrO₃, H₂O, 98 %^{30, 32, 33}, **b** : HgO, Br₂, CCl₄, 63 %³², **c** : SOCl₂, puis NH₄OH, 95 %³¹, **d** : NaOBr, H₂O, puis KOH, 56 %³¹, **e** : HBr, CuBr₂, 42 %³¹, **f** : s-BuLi, C₆H₁₂, THF, puis Br₂, puis HCl, 73 %³⁴, **g** : CH₃SO₃H, 96 %³⁴.

Schéma 4 : Synthèse de la 1-bromo-fluorén-9-one (**5**)

Ces deux voies de synthèse reposent sur l'utilisation de fluoranthène, molécule commerciale assez onéreuse (345 euros pour 500g). D'autre part, les étapes a et b conduisant aux composés (**2**) et (**5**), utilisent des réactifs connus pour leur toxicité élevée : oxyde de chrome (étape a) et oxyde de mercure (étape b). Une production de 1-bromo-fluorén-9-one (**5**) à grande échelle en industrie est donc difficilement envisageable avec ces voies de synthèse. Toujours en 2002, Tully a développé une synthèse à partir du 2-carboxylique-1,1'-biphényl acide (**6**). Elle s'appuie sur la déprotonation assistée, de l'hydrogène en ortho de l'acide carboxylique. L'espèce lithiée ainsi formée est ensuite piégée par un électrophile, ici le dibrome ; formant le 3-bromo-2-carboxylique-1,1'-biphényl acide (**7**) (voie f, Schéma 4)³⁵. La cyclisation intramoléculaire est alors effectuée en milieu acide, conduisant en deux étapes à la 1-bromo-fluorén-9-one (**5**) (voie g, Schéma 4)³⁵, avec un rendement global de 70%.

Là encore la synthèse est difficilement envisageable à grande échelle, les conditions pour la formation de l'espèce lithiée devant être drastiques. Nous avons développé lors de nos travaux une nouvelle voie de synthèse pour accéder facilement à la 1-iodo-fluorénone ou à la 1-bromo-fluorénone (**5**), par manque de temps la synthèse n'a pas été décrite dans ce manuscrit.

b) Applications

Probablement à cause de la chimie qui reste peu développée et relativement difficile pour les dérivés 1-SBF, aucun exemple n'a été publié avec des molécules dérivées du 1-SBF en utilisation OLED. Le développement et l'utilisation au sein de PhOLEDs de dérivés 1-SBF

pourrait donc être intéressant scientifiquement pour comparer à tous les autres dérivés SBF avec une position de substitution différente.

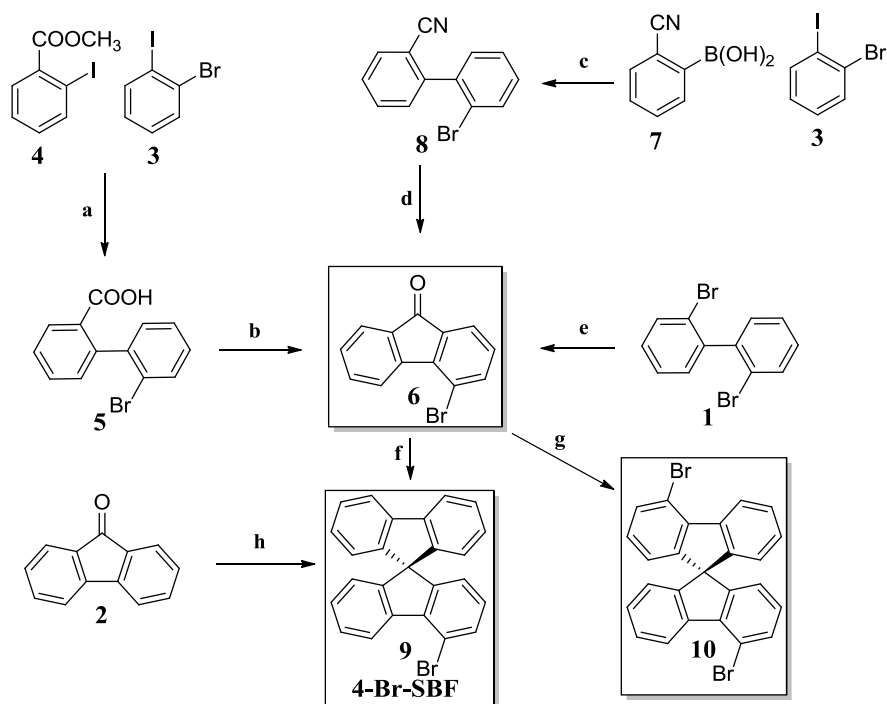
4) Dérivés du SBF substitué en position 4

a) Synthèse

En théorie, les positions 4 et 2 du SBF sont électroniquement équivalentes, et devraient conduire à des propriétés similaires entre les SBF substitués en position 2 et en position 4. Nous verrons dans le chapitre 2 et plus en détails dans le chapitre 3, que les propriétés des SBF substitués en position 4 sont radicalement différentes de celles des SBF substitués en position 2. De plus, l'accès aux SBF substitués en position 4 est plus complexe, et demande une chimie radicalement différente de celle utilisée pour la synthèse de SBF substitués en position 2. Tout cela explique que la littérature ne reporte que peu d'exemples de SBF substitués en position 4.

Historiquement, les premières synthèses du **4-Br-SBF (9)** impliquaient la synthèse préalable de la 4-bromo-fluorénone (**6**) (Schéma 5). En 2009, l'équipe de D. Ma a mis au point une élégante voie de synthèse du **4-Br-SBF (9)** directement à partir de la fluorénone (**2**) (voie h, Schéma 5). Cette synthèse s'appuie sur le mono échange halogène lithium sur le 2,2'-dibromo-biphényle (**1**). Cette espèce lithiée réagit ensuite sur la fluorén-9-one (**2**), pour donner le fluorénol correspondant. La cyclisation intramoléculaire effectuée en milieu acide ne peut alors se faire qu'en position 6' du biphényle, conduisant au **4-Br-SBF (9)** avec un excellent rendement de 83 % (voie h, Schéma 5).

Les synthèses de (**9**) décrites antérieurement dans la littérature passaient donc par l'intermédiaire (**6**). La première synthèse de (**6**) fut décrite par Miller ²⁴ en 1935, elle se base sur le couplage d'Ullmann entre deux aryles iodés (**3**) et (**4**), conduisant à l'acide 2'-bromo-2-carboxylique-1,1'-biphényle (**5**) avec un faible rendement de 14 % (voie a, Schéma 5). La cyclisation intramoléculaire du biphényle précédent en milieu acide conduisant à la 4-bromo-fluorén-9-one (**6**), avec un rendement quantitatif (voie b, Schéma 5). Le rendement de synthèse des deux étapes est de 16 %.



a : Cu, puis NaOH, puis AcOH, 14 % ²⁴, **b** : H₂SO₄, 100 % ²⁴, **c** : PhMe, 1,3-Propanediol, puis K₃PO₄, PdCl₂(PPh₃)₂, PhMe, 77 % ³⁶, **d** : PdCl₂(PPh₃)₂, CF₃CO₂Ag, AcNMe₂, F₃CCO₂H, 57 % ³⁶, **e** : *n*-BuLi, THF, CO₂, puis H₂SO₄, 42 % ³⁷, **f** : *n*-BuLi, 2-bromobiphényle, puis HCl, AcOH, 75 % ³⁸, **g** : 2,2'-dibromobiphényl, *n*-BuLi, THF, puis HCl, AcOH, 87 % ³⁷, **h** : 2,2'-dibromobiphényl, *n*-BuLi, THF, puis HCl, AcOH, 83 % ³⁹

Schéma 5 : Synthèse du **4-Br-SBF (9)**

On peut également à partir du 2,2'-dibromo-biphényle (**1**) accéder à la 4-bromo-fluorén-9-one (**6**). Fan ³⁷ piège ainsi l'espèce mono lithié issue du 2,2'-dibromo-biphényle avec du dioxyde de carbone comme nucléophile. On aboutit au 2'-bromo-biphényle-2-carboxylate qui en milieu acide peut cycliser pour former la 4-bromo-fluorén-9-one (**6**) avec un rendement global de 42% (voie e, Schéma 5), un peu plus élevé que le précédent.

Le développement continu de la chimie organométallique a permis de mettre au point une nouvelle voie de synthèse pour la 4-bromo-fluorén-9-one. Wan en 2013 ³⁶, a formé le 2'-bromo-biphényle-2-carbonitrile (**8**) grâce à une réaction de couplage de Suzuki-Miyaura entre l'iodoaryl (**3**) et l'acide boronique (**7**) (voie c, Schéma 5). Une activation pallado-catalysée de la liaison C-H en position 6', suivie d'une hydrolyse acide conduit à la 4-bromo-fluorén-9-one avec un rendement global de 44% (voie d, Schéma 5).

Une fois la 4-bromo-fluorén-9-one (**6**) obtenue, on peut former le **4-Br-SBF (9)** correspondant via le piégeage classique de la fluorénone par le biphényle-2yllithium, suivi de la cyclisation en milieu acide avec un rendement de 75% (voie f, Schéma 5). Le rendement

global reste de 25 % à partir de **(3)** et **(7)**. Au bilan, le rendement global de synthèse du **4-Br-SBF (9)** varie de 16 % à 44 % *via* la plateforme 4-bromo-fluorénone **(6)** alors que celle mise au point par D. Ma à partir de la fluorénone **(2)** à un rendement de 83 %.

Enfin, le 4,4'-dibromo-SBF **(10)** peut aussi être obtenu à partir de la 4-bromo-fluorén-9-one **(6)**, en faisant réagir celle-ci avec le 2'-bromo-biphényl-2-yl-lithium suivie d'une cyclisation intramoléculaire en milieu acide avec un rendement de 87% (voie g, Schéma 5). Il est possible alors avec le 4,4'-dibromo-SBF **(10)** de former des molécules bipolaires, avec sur l'un des fluorènes un groupement accepteur, et sur l'autre un groupement donneur. Il faut au préalable bien entendu placer l'un des groupements sur la 4-bromo-fluorén-9-one **(6)** à l'aide d'un couplage pallado-catalysé.

b) Applications

Les exemples de molécules basées sur le 4-SBF sont également peu nombreux, mais on trouve l'utilisation de quelques matrices au sein de PhOLED bleues.^{39,40,41}

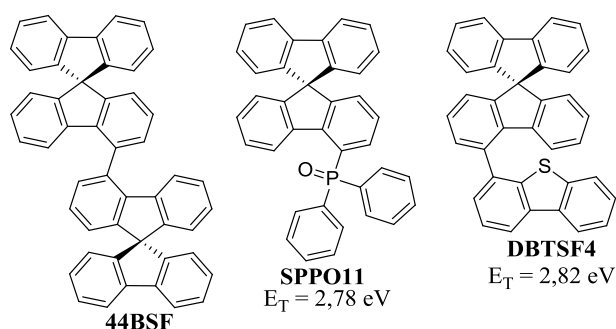


Figure 13 : Molécules basées sur le 4-SBF^{39,40,41}

La plupart des molécules 4-SBF synthétisées pour des applications en OLED, l'ont été grâce aux travaux de l'équipe de D. Ma et leur voie de synthèse développée pour la plateforme **4-Br-SBF (9)**. Les travaux de D. Ma ont conduit à la synthèse du composé **44BSF**, qui n'a cependant pas été testé en PhOLED.³⁹ Les travaux de l'équipe de L.-S. Liao ont abouti à la synthèse du composé 4-dibenzothiophène-SBF (**DBTSF4**) ($E_T : 2,82 \text{ eV}$),⁴¹ qui a été utilisé principalement en OLED phosphorescente blanche mais également bleue. Avec l'architecture suivante : ITO/MoO₃/NPB/TCTA/**DBTSF4**:FIrpic (8%)/TPBi/Liq/Al ; les performances maximales atteintes sont de 10,3 % d'EQE.

5) Présentation des dérivés de SBF étudiés lors de cette thèse

Les travaux sur les SBF peuvent se découper en deux catégories, ceux qui ont été utilisés comme matrices hôtes pour des applications en OLEDs phosphorescentes ; et ceux qui ont été synthétisés pour une meilleure compréhension des propriétés intrinsèques des SBF. Le chapitre deux portera ainsi sur les dérivés de SBF synthétisés, l'étude de leurs propriétés optiques et thermiques, et finalement leurs utilisations dans des applications en OLEDs (Voir Figure 14).

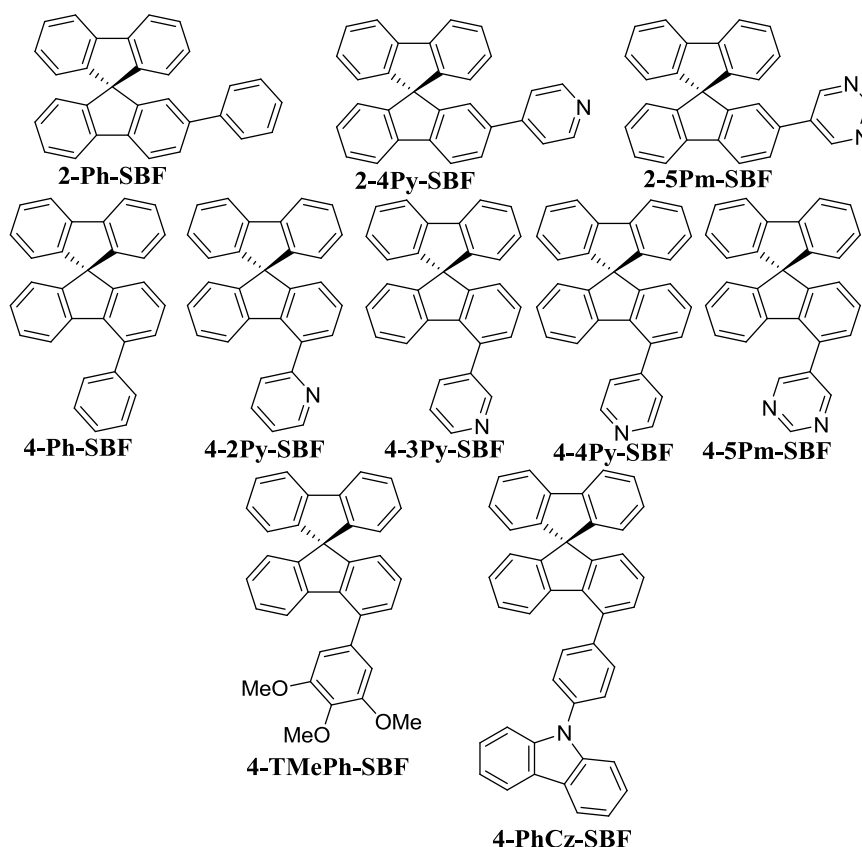


Figure 14 : Dérivés de SBF étudiés dans le chapitre 2

Dans le chapitre trois, on étudiera plus précisément les propriétés des dérivés substitués en position 4, à travers une étude sur la relation structure-propriétés des composés. Plusieurs composés seront synthétisés afin d'influer sur la conjugaison et l'interaction entre le substituant et le SBF. Les mêmes substituants seront utilisés pour réaliser des composés de références à base de SBF substitués en position 2.

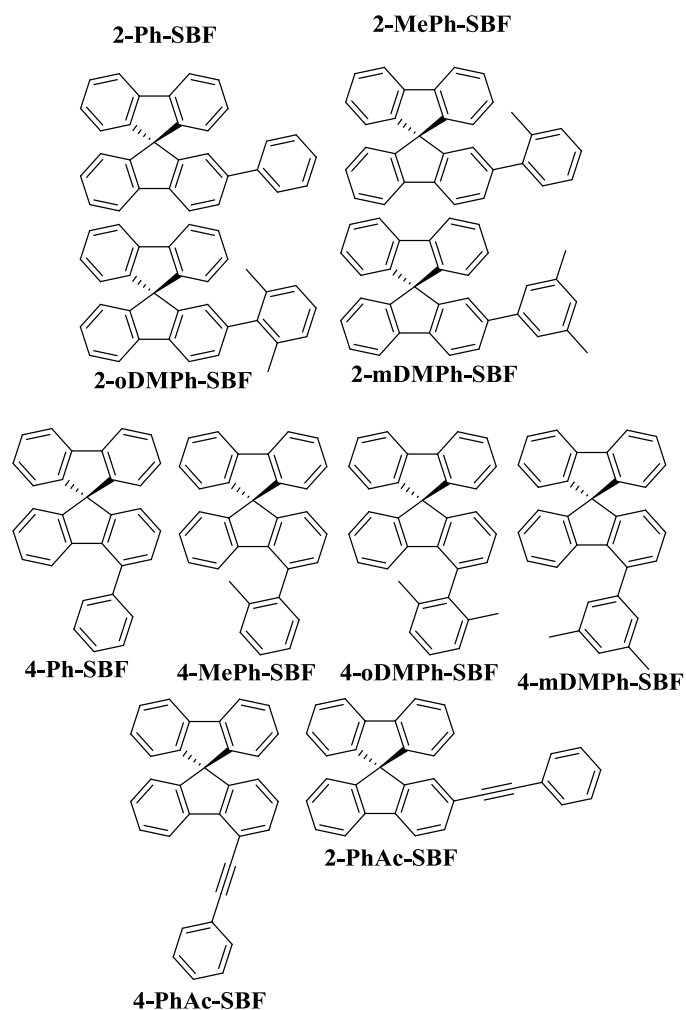


Figure 15 : Dérivés du SBF étudiés dans le chapitre 3

Les matrices étudiées ne possèdent qu'un seul caractère accepteur ou donneur d'électron, ce qui n'est pas optimal pour une utilisation en OLEDs. Pour avoir une conduction des charges la plus optimale, les matrices doivent posséder les deux caractères en leur sein. Ce que nous mettrons en pratique dans le chapitre cinq avec l'emploi de groupements électro accepteur et électro donneur (Figure 16).

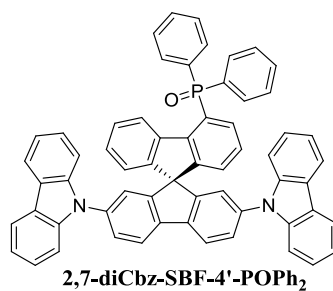


Figure 16 : Dérivé du SBF étudié dans le chapitre 5

III) Bibliographie

1. Brouwer, A. M., *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83 (12), 2213-2228.
2. Valeur, B., *Invitation à la fluorescence moléculaire*. de boeck: 2004.
3. Xiao, L.; Su, S.-J.; Agata, Y.; Lan, H.; Kido, J., *Adv. Mater.* **2009**, 21 (12), 1271-1274.
4. Zhang, Y.; Forrest, S. R., *Chem. Phys. Lett.* **2013**, 590 (0), 106-110.
5. Baldo, M. A.; Adachi, C.; Forrest, S. R., *Phys. Rev. B* **2000**, 62 (16), 10967-10977.
6. Reineke, S.; Walzer, K.; Leo, K., *Phys. Rev. B* **2007**, 75 (12), 125328.
7. Clarkson, R. G.; Gomberg, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, 52 (7), 2881-2891.
8. Weisburger, J. H.; Weisburger, E. K.; Ray, F. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72 (9), 4253-4255.
9. Pudzich, R.; Fuhrmann-Lieker, T.; Salbeck, J., *Spiro Compounds for Organic Electroluminescence and Related Applications*. In *Emissive Materials Nanomaterials*, Springer Berlin Heidelberg: 2006; Vol. 199, pp 83-142.
10. Saragi, T. P. I.; Spehr, T.; Siebert, A.; Fuhrmann-Lieker, T.; Salbeck, J., *Chem. Rev.* **2007**, 107 (4), 1011-1065.
11. Bach, U. G.; Michael; Salbeck, Josef; Weissoertel, Frank; Lupo, Donald, *Ger. Offen.* **1998**, DE 19711713 A1 19981001.
12. Lupo, D. S.; Josef, *Eur. Pat. Appl.* **1997**, EP 768563 A1 19970416.
13. Jiang, W.-F.; Wang, H.-L.; Wang, A.-G.; Li, Z.-Q., *Synth. Commun.* **2008**, 38 (12), 1888-1895.
14. Hachiya, T. K.; Naoyuki; Mori, Hiroaki; Yasuda, Toshiyuki, *Eur. Pat. Appl.* **2003**, EP1298117A2.
15. Burnell, T.; Cella, J. A.; Donahue, P.; Duggal, A.; Early, T.; Heller, C. M.; Liu, J.; Shiang, J.; Simon, D.; Slowinska, K.; Sze, M.; Williams, E., *Macromolecules* **2005**, 38 (26), 10667-10677.
16. Kodomari, M.; Satoh, H.; Yoshitomi, S., *J. Org. Chem.* **1988**, 53 (9), 2093-2094.
17. Ranger, M.; Leclerc, M., *Macromolecules* **1999**, 32 (10), 3306-3313.
18. Pei, J.; Ni, J.; Zhou, X.-H.; Cao, X.-Y.; Lai, Y.-H., *J. Org. Chem.* **2002**, 67 (14), 4924-4936.
19. Wu, R.; Schumm, J. S.; Pearson, D. L.; Tour, J. M., *J. Org. Chem.* **1996**, 61 (20), 6906-6921.
20. Wang, P.-H.; Ho, M.-S.; Yang, S.-H.; Chen, K.-B.; Hsu, C.-S., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, 48 (3), 516-524.
21. Dong, S.-C.; Gao, C.-H.; Zhang, Z.-H.; Jiang, Z.-Q.; Lee, S.-T.; Liao, L.-S., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14 (41), 14224-14228.
22. Tang, J.; Chen, Y.; Cong, L.; Lin, B.; Sun, Y., *Tetrahedron* **2014**, 70 (25), 3847-3853.
23. Bascour, D. M.; Jonathan; Orselli, Enrico, *PCT Int. Appl.* **2013**, WO2013045408 A1.
24. Miller, H. F.; Bachman, G. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57 (12), 2443-2446.
25. Fomina, N.; Bradforth, S. E.; Hogen-Esch, T. E., *Macromolecules* **2009**, 42 (17), 6440-6447.
26. Bhatt, M. V., *Tetrahedron* **1964**, 20 (4), 803-821.
27. Cui, L.-S.; Dong, S.-C.; Liu, Y.; Xu, M.-F.; Li, Q.; Jiang, Z.-Q.; Liao, L.-S., *Org. Electron.* **2013**, 14 (7), 1924-1930.
28. Liu, Y.; Cui, L.-S.; Shi, X.-B.; Li, Q.; Jiang, Z.-Q.; Liao, L.-S., *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2 (41), 8736-8744.
29. Cui, L.-S.; Xie, Y.-M.; Wang, Y.-K.; Zhong, C.; Deng, Y.-L.; Liu, X.-Y.; Jiang, Z.-Q.; Liao, L.-S., *Adv. Mater.* **2015**, 27 (28), 4213-4217.
30. Fieser, L. F.; Seligman, A. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57 (11), 2174-2176.
31. Huntress, E. H.; Pfister, K.; Pfister, K. H. T., *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64 (12), 2845-2849.

32. Bronstein, H. E.; Choi, N.; Scott, L. T., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (30), 8870-8875.
33. Okubo, M.; Uematsu, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55* (4), 1121-1126.
34. Tilly, D.; Samanta, S. S.; Faigl, F.; Mortier, J., *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43* (46), 8347-8350.
35. Tilly, D.; Samanta, S. S.; Castanet, A.-S.; De, A.; Mortier, J., *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006* (1), 174-182.
36. Wan, J.-C.; Huang, J.-M.; Jhan, Y.-H.; Hsieh, J.-C., *Organic Letters* **2013**, *15* (11), 2742-2745.
37. Fan, C.; Chen, Y.; Gan, P.; Yang, C.; Zhong, C.; Qin, J.; Ma, D., *Org. Lett.* **2010**, *12* (24), 5648-5651.
38. Thiery, S.; Tondelier, D.; Declairieux, C.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Métivier, R.; Rault-Berthelot, J.; Poriol, C., *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (11), 5790-5805.
39. Jiang, Z.; Yao, H.; Zhang, Z.; Yang, C.; Liu, Z.; Tao, Y.; Qin, J.; Ma, D., *Org. Lett.* **2009**, *11* (12), 2607-2610.
40. Jang, S. E.; Joo, C. W.; Jeon, S. O.; Yook, K. S.; Lee, J. Y., *Org. Electron.* **2010**, *11* (6), 1059-1065.
41. Dong, S.-C.; Gao, C.-H.; Yuan, X.-D.; Cui, L.-S.; Jiang, Z.-Q.; Lee, S.-T.; Liao, L.-S., *Org. Electron.* **2013**, *14* (3), 902-908.

Chapitre 2

Etude des dérivés du 9,9'-SBF
substitué en position 4 (*ortho*)
ou 2 (*para*)

I) Introduction	40
II) Synthèses	44
1) Synthèse des plateformes bromées 4-Br-SBF et 2-Br-SBF	44
2) Synthèse des molécules à caractères accepteurs	47
3) Synthèse des molécules à caractères donneurs	50
4) Etudes des propriétés RMN	52
III) Etude des propriétés	58
1) Molécules à caractère accepteurs	58
a) Spectroscopie d'absorption	58
i) Mesures expérimentales	58
ii) Modélisation moléculaire	64
b) Spectroscopie d'émission	70
i) En solution	70
ii) A l'état solide	74
iii) Temps de vie : déclin de fluorescence	74
iv) Mesure de l'énergie l'état triplet	76
c) Solvatochromisme	79
d) Etude des propriétés électrochimiques	83
e) Structures cristallographiques	90
f) Analyses thermiques	97
2) Molécules à caractère donneur d'électrons	100
a) Spectroscopie d'absorption	100
b) Spectroscopie d'émission	104
c) Etude des propriétés électrochimiques	108
d) Analyses thermiques	110
IV) Performances des dispositifs électroniques	112
1) Matrices à caractère accepteur	114
a) Diodes non dopées	114
b) Diodes vertes	115
c) Diodes bleues	118
2) Matrices à caractère donneur	120
a) Diodes non dopées	120
b) Diodes vertes	120

c)	Diodes bleues.....	121
V)	Travaux complémentaires sur les 1-SBF	122
VI)	Bibliographie.....	125

I) Introduction

Nous avons pu voir dans le précédent chapitre que la chimie du **9,9'-SBF** est riche, et permet de synthétiser de nombreuses molécules à partir de différentes plateformes de SBF-halogéné.

Cependant, l'utilisation du **9,9'-SBF** comme couche active au sein d'OLEDs n'est pas envisageable. En effet, le dépôt du **9,9'-SBF** par sublimation s'accompagne de sa cristallisation, la conduction des charges dans le dépôt n'est pas optimale, ce qui conduit à une faible stabilité des dispositifs OLED à base de **9,9'-SBF**.¹ Il nous est donc apparu important d'introduire des substituants sur le **9,9'-SBF** afin de moduler les niveaux des orbitales frontières, d'améliorer les propriétés thermiques des nouveaux dérivés de SBF et la conductivité des charges dans ces nouveaux matériaux. S'est alors posée la question primordiale de la position du substituant. En effet, pratiquement toutes les positions de substitution sont accessibles sur le **9,9'-SBF**, mais la substitution doit impérativement permettre d'améliorer les différentes propriétés thermiques et électroniques tout en conservant à la nouvelle molécule une énergie de l'état triplet élevée pour les applications comme matériau hôte pour les dopants bleus en PhOLED. Se référant au passage du biphenyle vers un des isomères *para*-, *mé*ta- ou *ortho*-terphenyl, il a été démontré² que la position de substitution modifie grandement l'énergie de l'état triplet du terphenyl comparé à celle du biphenyle. (Figure 1) En effet, la substitution en position *para*, conduit à une extension de la conjugaison et à une diminution forte de l'énergie de l'état triplet du *p*-terphenyl par rapport à celui du biphenyle (E_T : 2,84 eV et 2,55 eV pour le biphenyle et le *p*-terphenyl respectivement).³ La substitution du biphenyle en position *ortho* diminue plus modérément, 0,17 eV, le niveau de l'état triplet (E_T : 2,67 eV pour le *o*-terphenyl).² Enfin, la substitution en position *mé*ta ne modifie quasiment pas l'énergie de l' E_T (diminution de 0,02 eV entre le biphenyle et le *m*-terphenyl) avec un E_T de 2,82 eV pour le *meta*-terphenyl.² Ainsi la substitution du biphenyle en position *mé*ta permet de rompre efficacement la conjugaison entre le biphenyle et le substituant phenyle et semble donc la plus appropriée pour conserver un haut état triplet malgré la substitution. L'origine de cette forte rupture de conjugaison apportée par la position *mé*ta vient du découplage électronique radicalement différent pour ce lien.⁴ En effet, en observant les orbitales frontières d'un lien *mé*ta, on note l'apparition d'un point nodal entre chaque phenyle. Ce point nodal lié au lien *mé*ta empêche l'extension de la conjugaison sur tout le terphenyl. Aucun point nodal n'est observé pour les liens *para* ou *ortho*, et la conjugaison est donc étendue théoriquement sur tout le terphenyl.

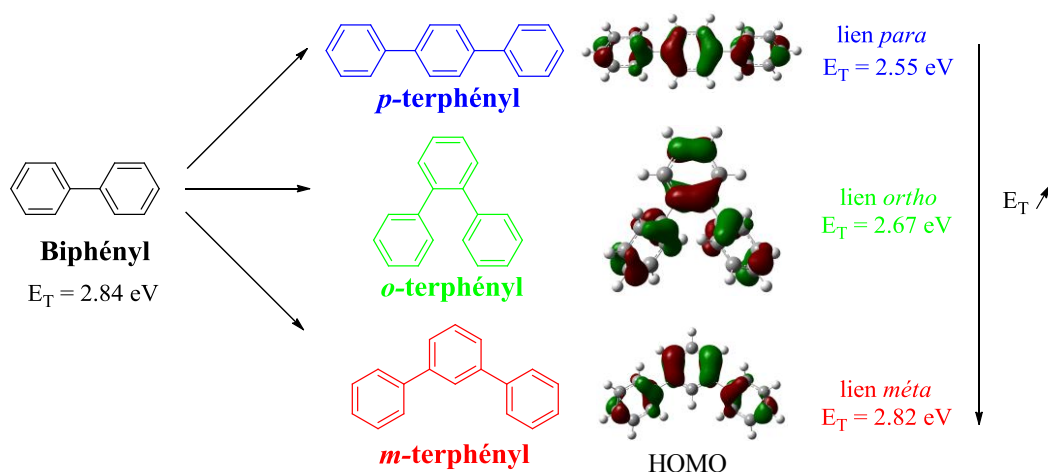


Figure 1 : Evolution de l'énergie de l' E_T du terphényle en fonction de la nature des liens (*ortho*, *para*, ou *méta*)

A la lumière des observations faites lors du passage du biphenyle vers les différents isomères du terphényle, nous nous sommes posé la question suivante : la position de substitution sur le **9,9'-SBF** conduira-t-elle à des résultats similaires quant à l'extension de conjugaison et/ou l'énergie de l'état triplet des différents isomères du phényle-SBF ? (Figure 2) Cette problématique a été la base de mes travaux de thèse.

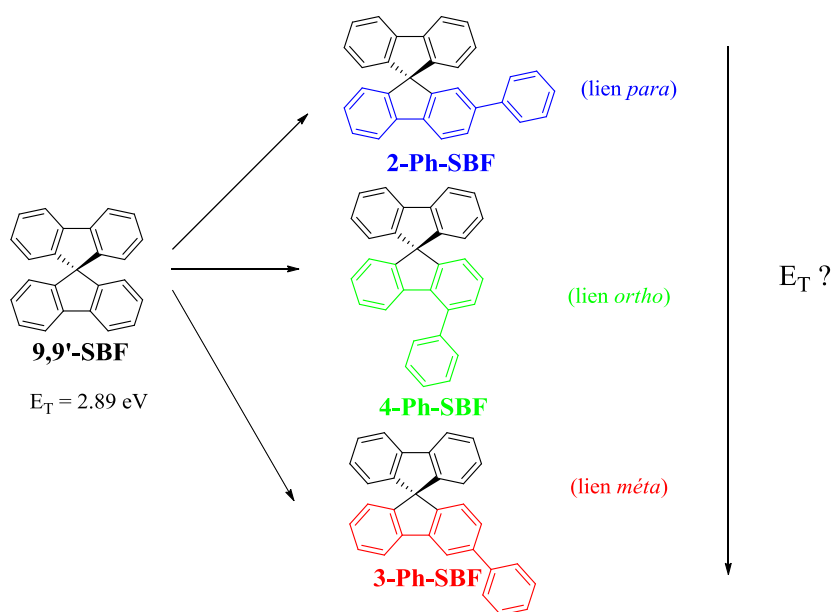


Figure 2 : Evolution de l'énergie de l' E_T des dérivés SBF en fonction de la nature des liens

Alors qu'au début de mes travaux de thèse la littérature regorgeait d'exemples de dérivés du SBF substitués en position 2, ceux substitués en position 3 étaient plus rares (un peu plus d'une centaine) et ceux substitués en position 4 étaient quasi-inexistants. Les cinq dérivés du SBF substitués en position 4 publiés à l'époque sont présentés (Figure 3).^{5,6,7,8,9} Ils

possèdent tous un haut niveau d'énergie de l' E_T . L'utilisation de ces dérivés comme matrice dans des PhOLEDs bleues conduisait à des dispositifs relativement performants,^{10,7} c'est ce qui nous a conduits à nous intéresser aux dérivés du **9,9'-SBF** substitué en position 4.

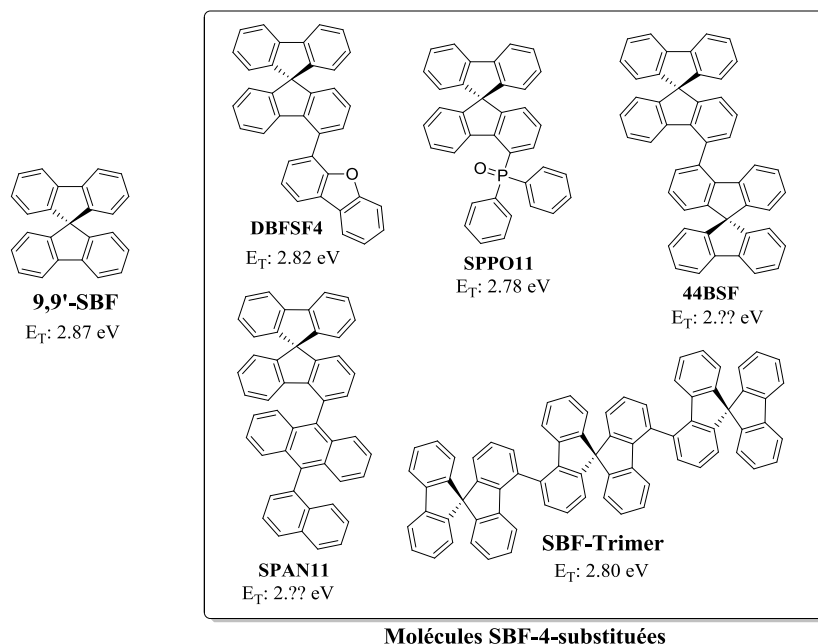


Figure 3 : Molécules basées sur le **9,9'-SBF** substitué en position 4 décrites dans la littérature antérieurement à mes travaux de thèse.^{5,6,7,8,9}

Il nous restait à déterminer quels types de substituant nous allions placer sur la position 4 du **9,9'-SBF**. L'expérience acquise dans l'équipe et la structure des diodes que nous utilisons nous ont guidé dans ces choix. Lorsque l'on regarde en détail la structure des dispositifs présentée Figure 4 avec le **9,9'-SBF** comme matrice au sein de la couche émissive (rectangle blanc), il apparaît que le niveau de la LUMO du **9,9'-SBF** est trop élevé (-1,89 eV) par rapport à celui du TCTA. En effet, le niveau de la LUMO de la couche de TCTA (-2,40 eV) ne permet pas de bloquer le passage des électrons qui peuvent ainsi être transportés jusque l'anode. La recombinaison de la paire électron-trou s'effectue alors à proximité de l'anode entraînant une perte d'émission et une baisse du rendement de conversion. Malheureusement, il n'existe pas de couches bloqueuses d'électron ayant un niveau de LUMO adaptée à celui du **9,9'-SBF**. D'autre part, d'un point de vue purement technique, il ne nous était pas possible de rajouter une couche supplémentaire dans le dispositif pour bloquer plus efficacement les électrons car la chambre de sublimation utilisée à l'école polytechnique où ont été testé les dispositifs ne possède que huit creusets pour les huit couches du dispositif. Il apparaissait donc nécessaire de diminuer le niveau de la LUMO des molécules utilisées

dans les dispositifs. Ce sont ces considérations qui nous ont conduit à substituer le SBF en position 4 tout d'abord par des groupements pauvres en électrons pour réduire le niveau de la LUMO. Dans un second temps, nous avons choisi d'introduire des groupements riches et donneurs d'électrons afin de comparer les performances des différents dispositifs.

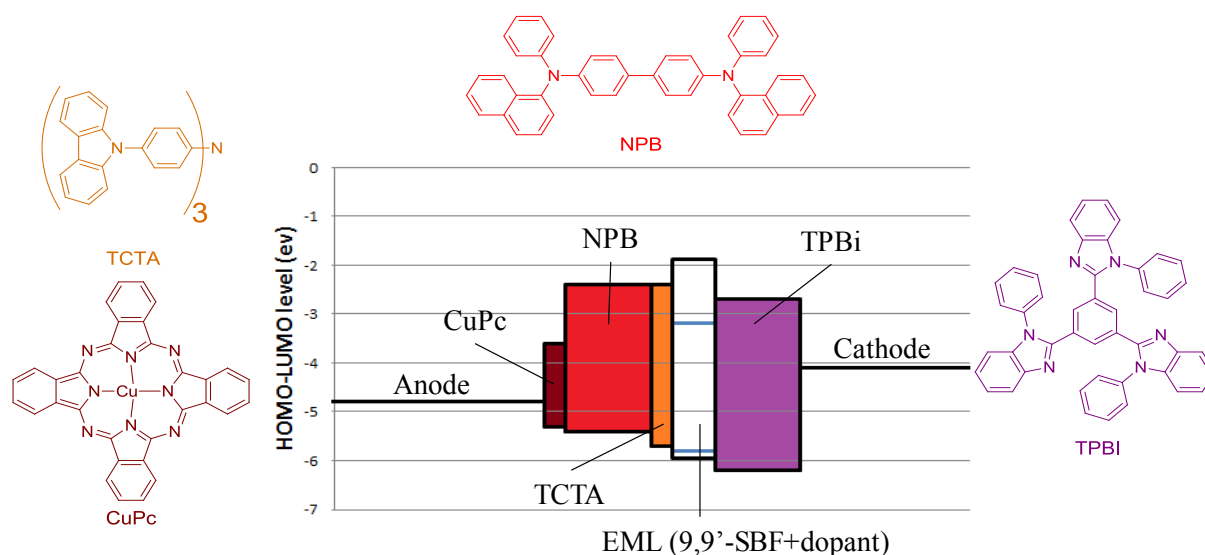


Figure 4 : Structure du dispositif PhOLED utilisée par notre équipe.

La littérature regorge de groupements accepteurs, le plus utilisé reste le groupement basé sur les oxydes de phényle phosphine, qui amène un excellent transport des électrons ainsi qu'une baisse modérée du niveau de la LUMO.^{11,12} Nous nous sommes intéressés au groupement pyridine, qui est assez peu étudié au sein de matrices pour des applications en PhOLED. La plateforme SBF-4-substitué nous a permis en plus d'étudier tous les isomères de pyridine en fonction de la position de l'atome d'azote (**4-2Py-SBF**, **4-3Py-SBF** et **4-4Py-SBF**) (Figure 5). La pyrimidine possède une électro-déficié plus marquée que son homologue pyridine, c'est pourquoi nous avons également préparé la **4-5Pm-SBF** (Figure 5).

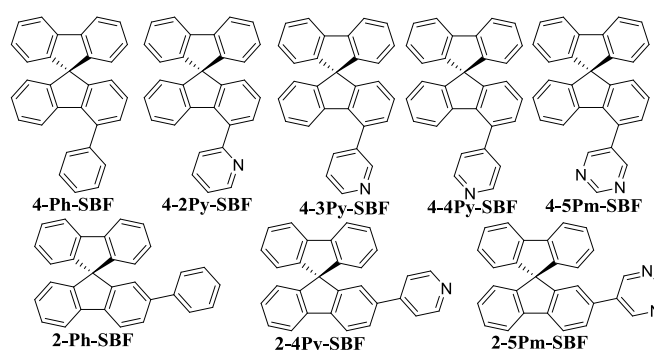


Figure 5 : Dérivés du **9,9'-SBF** substitués en position 2 ou 4 par un groupement accepteur d'électrons ou par un groupement phényl étudiés lors de cette thèse.

Pour établir les relations structure/propriétés, les propriétés physico-chimiques des dérivés substitués en position 4 ont été systématiquement comparées à celles des dérivés substitués en position 2 (**2-4Py-SBF** et **2-5Pm-SBF**). Enfin, les propriétés des différentes molécules substituées par un groupement accepteur d'électrons ont été comparées à celles du **4-Ph-SBF** et du **2-Ph-SBF**.

Nous avons également incorporé des groupements donneurs d'électrons pour mettre en évidence l'intérêt ou non de l'abaissement de la LUMO sur les performances des dispositifs OLED. Deux groupements ont été étudiés : le triméthoxyphényl et le carbazole. L'unité triméthoxyphényl n'a été que très rarement étudiée et peu d'exemples se trouvent dans la littérature, contrairement à l'unité carbazole qui est-elle très étudiée (Figure 6).

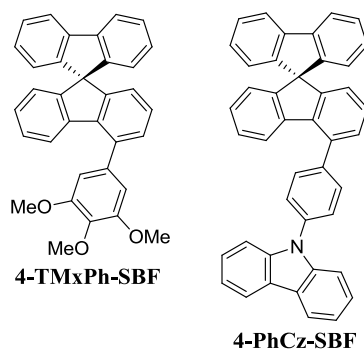


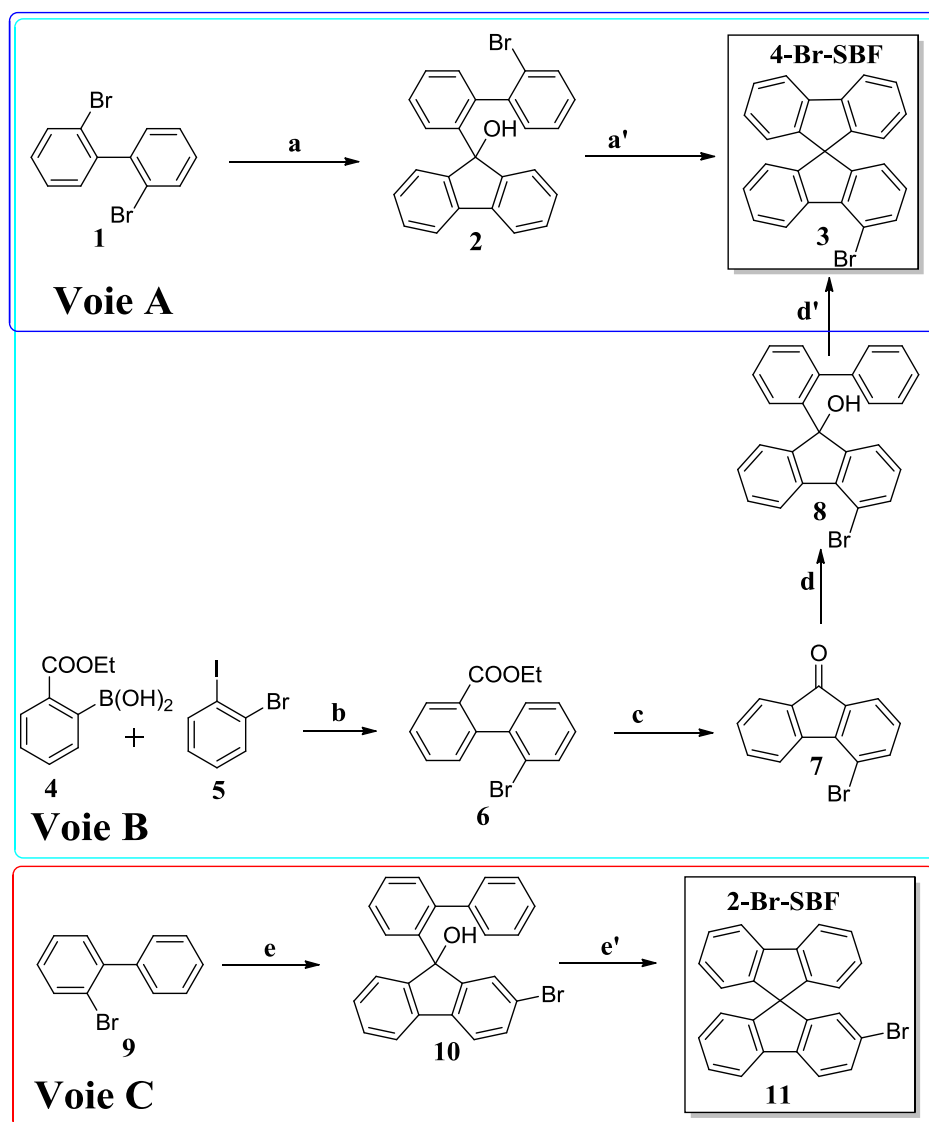
Figure 6 : Dérivés du **9,9'-SBF** substitués en position 4 par un groupement donneur d'électrons

II) Synthèses

Il est important de mentionner que l'ensemble des voies de synthèses présentées dans ce travail ont été élaborées en gardant toujours à l'esprit qu'au moins 500 mg de produit final devait être obtenus pour les caractérisations des propriétés et surtout pour les applications au sein des dispositifs OLEDs.

1) Synthèse des plateformes bromées 4-Br-SBF et 2-Br-SBF

La première étape des synthèses des dix molécules (Figure 5 et 6) passe par la synthèse des plateformes **4-Br-SBF** (**3**) et **2-Br-SBF** (**11**) présentées sur le Schéma 1. Le **2-Br-SBF** a été synthétisé de manière classique, suivant les conditions déjà décrites dans le chapitre 1. Pour obtenir le **4-Br-SBF** (**3**), nous avons utilisé dans un premier temps la synthèse développée par l'équipe de D. Ma (Voie A)⁵ puis, nous avons mis au point une voie d'accès au **4-Br-SBF** (**3**) (Voie B)



a : *n*-BuLi, THF, -78°C, puis fluorèn-9-one, puis **a'** : HCl, AcOH, 80°C, 75% ; **b** : Pd(dppf)Cl₂, K₂CO₃, PhMe, 100 °C, 65 % ; **c** : MsOH, 100 °C, 100 % ; **d** : 2-bromobiphényle, *n*-BuLi, -78°C, puis **d'** : HCl, AcOH, 80°C, 75 % ; **e** : *n*-BuLi, THF, -78°C puis 2-bromo-fluorèn-9-one, puis **e'** : HCl, AcOH, 80°C, 67 %.

Schéma 1 : Synthèse des plateformes **4-Br-SBF (3)** (Voie A ou voie B) et **2-Br-SBF (11)** (Voie C)

La synthèse du **4-Br-SBF (3)** développée par l'équipe de D. Ma (Schéma 1 Voie A) ⁵, passe par une étape d'échange halogène-lithium sur le 2,2'-dibromo-biphényle (**1**), le monolithien ainsi obtenu est ensuite couplé sur la fluorénone formant le fluorénol (**2**). Sans être isolé, le fluorénol (**2**) subit une substitution électrophile aromatique en milieu acide conduisant à (**3**) avec un rendement de 75% pour les deux étapes. La simplicité et l'efficacité de cette voie de synthèse permet d'obtenir rapidement à l'échelle de la dizaine de grammes, cette plateforme essentielle.

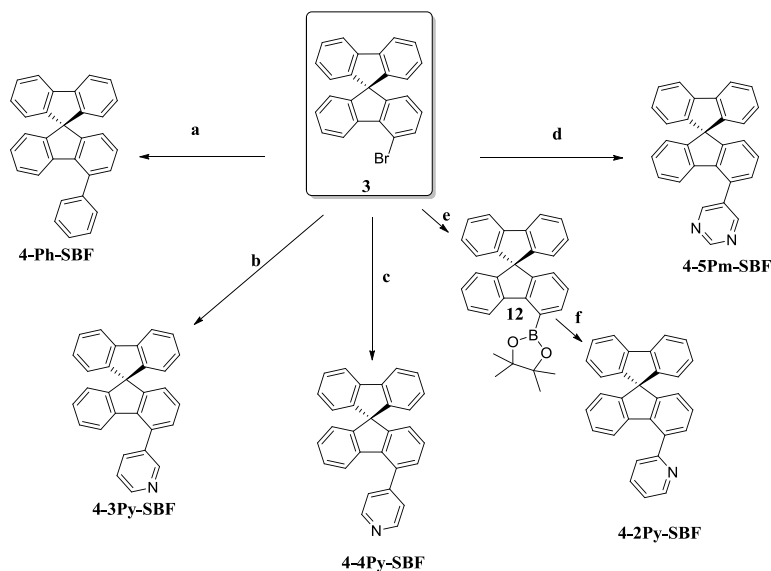
Nous avons développé une autre voie de synthèse (Schéma 1 Voie B) permettant d'accéder facilement et à l'échelle de la dizaine de grammes à un autre synthon clé : la 4-bromo-fluorénone (**7**) (Schéma 1 Voie B). Tout d'abord le biphenyle (**6**) est obtenu par une réaction de couplage de Suzuki pallado-catalysée entre (**4**) et (**5**), qui dans ces conditions conduit majoritairement au produit de mono-couplage (**6**) (rendement de 65%). La cyclisation intramoléculaire électrophile ne peut s'effectuer alors que sur la position 6' du biphenyle (**6**) conduisant à la 4-bromo-fluorénone (**7**) ; avec un rendement quantitatif. Cette fluorénone est très intéressante, car il est possible de placer un substituant de notre choix sur la position 4 du fluorène et ensuite de fonctionnaliser ces fluorénones avec la chimie classique des fluorènes *via* les positions 2 et 7. On peut également en couplant cette fluorénone (**7**) sur le 2'-bromo-biphényl-2-lithium former le 4,4'-dibromo-SBF, et ainsi substituer les positions *ortho* des deux fluorènes du SBF. Ces diverses fonctionnalisations montrent les potentialités de cette plateforme (**7**). Le lithien du 2-bromo-biphényl (**9**) est ensuite couplé sur la fluorénone (**7**) pour former le fluorénol (**8**), cyclisé en milieu acide pour conduire au **4-Br-SBF** (**3**) avec un rendement de 75%.

La synthèse de la plateforme **2-Br-SBF** (**11**) (Schéma 1 Voie C), est semblable à celle développée dans la voie A. Un échange halogène-lithium est réalisé sur le 2-dibromo-biphényl (**9**), et le lithien correspondant est ensuite couplé à la 2-bromo-fluorénone. Le fluorénol (**10**) ainsi formé est ensuite cyclisé en milieu acide pour conduire au **2-Br-SBF** (**11**) avec un rendement de 67% pour les deux étapes. Là aussi, la synthèse est aisément réalisable dans des quantités de l'ordre de plusieurs grammes.

Les deux plateformes essentielles pour la suite des synthèses le **2-Br-SBF** (**11**) et **4-Br-SBF** (**3**) ont donc pu être obtenues en quantité importante permettant alors l'incorporation des différents groupements accepteurs ou donneurs et d'étudier leurs propriétés.

2) Synthèse des molécules à caractères accepteurs

Avec les deux plateformes halogénées (**11**) et (**3**) en main, on peut très facilement et en grande quantité synthétiser une multitude de molécules, à l'aide de couplage de Suzuki.



a : Pd(dppf)Cl₂, K₂CO₃, DMF, acide phénylboronique, 150°C, 91 % ; **b** : Pd(dppf)Cl₂, K₂CO₃, DMF, acide pyridine-3-boronique, 150°C, 86 % ; **c** : Pd(dppf)Cl₂, K₂CO₃, DMF, acide pyridine-4-boronique, 150°C, 89 % ; **d** : Pd(dppf)Cl₂, K₂CO₃, DMF, acide pyrimidine-5-boronique, 150°C, 94 % ; **e** : *n*-BuLi, THF, -78°C puis 2-isopropoxy-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolane, 75% ; **f** : Pd(Ph₃)₄, K₂CO₃, 2-bromopyridine, THF/H₂O, 56%.

Schéma 2 : Synthèse des molécules 4-SBF substituées

L'aromaticité et l'électrodéficiance de la pyridine ou de la pyrimidine sont susceptibles de modifier fortement les propriétés des dérivés SBF, c'est pourquoi nous avons aussi synthétisé le 4-phényl-SBF (**4-Ph-SBF**), afin d'avoir une molécule modèle pouvant servir de référence (Voie a, Schéma 2). Le couplage de l'acide phénylboronique avec le **4-Br-SBF (3)** s'effectue avec un très bon rendement de 91 %. Le couplage du **4-Br-SBF (3)** avec l'acide 3-pyridineboronique conduit au composé **4-3Py-SBF** avec un rendement de 86 % ; avec l'acide 4-pyridineboronique on obtient le composé **4-4Py-SBF** avec un rendement de 89 %. Le couplage de (**3**) avec l'acide 5-pyrimidineboronique s'effectue aussi avec un excellent rendement de 94 %, conduisant au composé **4-5Pm-SBF**. Pour tous ces couplages d'un acide boronique avec le 4-Br-SBF (**3**), on observe des rendements quasi quantitatifs, ainsi qu'une absence de sous-produits issus du couplage de Suzuki grâce aux analyses qualitatives. En effet, la réaction de couplage de Suzuki est connue pour réaliser en plus de l'hétérocouplage du dérivé bromé avec le dérivé boronique, de l'homocouplage entre dérivés bromés notamment.¹³ Cette réaction d'homocouplage est obtenue par une double addition oxydante.

Ici, la position 4 du SBF provoque un fort encombrement, comme nous le verrons plus tard dans l'étude cristallographique. Le catalyseur Pd(dppf)Cl₂ utilisé est déjà fortement encombré stériquement avec les groupements aryles phosphines, l'addition oxydante du **4-Br-SBF (3)** interdit une autre addition oxydante de **4-Br-SBF (3)** et on observe uniquement la réaction d'hétérocouplage (Figure 7). Ceci est confirmé en partie par les très bons rendements d'hétérocouplages obtenus lors de la synthèse, et également par l'absence des sous-produits d'homocouplages.

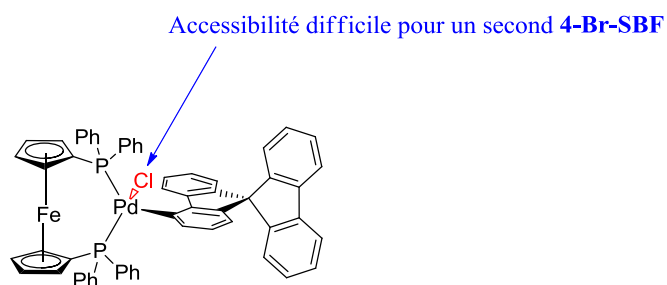


Figure 7 : Structure supposée du complexe de palladium couplé au 4-bromo-SBF

A l'inverse, l'accès au dérivé de la 2-pyridine, **4-2Py-SBF**, a été plus difficile, en effet l'acide boronique correspondant (**13**) n'étant pas stable à température ambiante, il se décompose rapidement (Schéma 3). Le couplage de Suzuki n'était donc pas envisageable, les essais n'ont montré aucun produit de couplage. Nous avons donc tenté d'utiliser la réaction de couplage de Negishi, en faisant réagir la plateforme (**3**) avec la 2-bromozinciquépyridine (**14**). Les rendements obtenus étaient cependant trop faibles pour une synthèse viable, la 2-bromozinciquépyridine (**14**) n'étant elle non plus pas très stable.

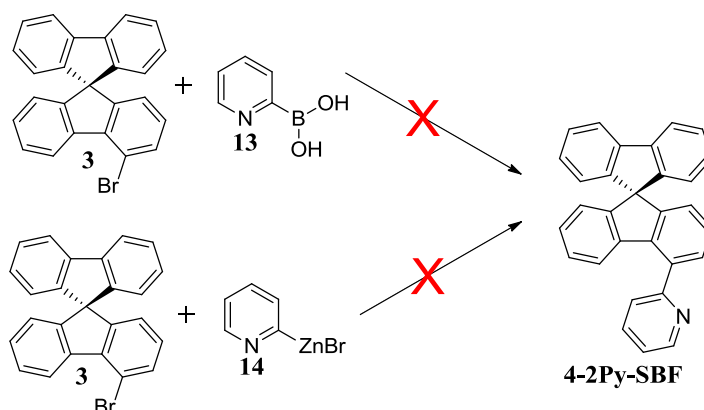


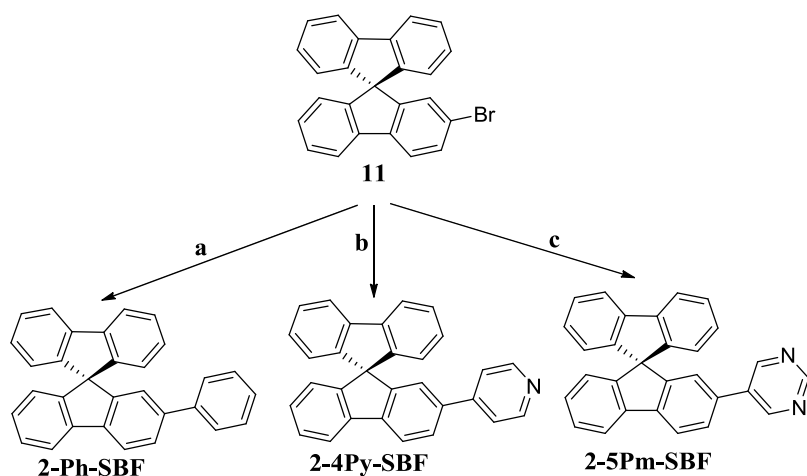
Schéma 3 : Schéma des synthèses effectuées pour tenter d'accéder au **4-2Py-SBF**

Une autre approche a donc été envisagée (Voie e et f, Schéma 2) pour la synthèse du **4-2Py-SBF**. Pour cela nous avons transformé la plateforme (**3**) en son ester boronique

correspondant (**12**). Un échange halogène-lithium est donc effectué sur (**3**), qui est ensuite directement traité avec du 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetraméthyl-1,3,2-dioxaborolane, conduisant à (**12**) avec un rendement de 75%. Le couplage de Suzuki peut alors être réalisé entre (**12**) et la 2-bromopyridine, conduisant à la molécule **4-2Py-SBF** avec un rendement de 56%, dans des conditions non optimisées.

Afin d'effectuer les relations de structures/propriétés et d'étudier les différences introduites par la substitution *ortho* avec les 4-SBF, nous avons également synthétisé des composés modèles à partir du **2-Br-SBF** (**11**). Nous avons ainsi synthétisé le 2-phényl-SBF (**2-Ph-SBF**), le **2-4Py-SBF** et le **2-5Pm-SBF** (Schéma 4).

La synthèse du **2-Ph-SBF** se fait par couplage du **2-Br-SBF** (**11**) avec l'acide phénylboronique, avec un rendement de 78% (Schéma 4). De la même manière **2-4Py-SBF** a été obtenu avec un rendement de 82%, par couplage de (**11**) avec l'acide 4-pyridineboronique. Enfin le composé **2-5Pm-SBF** a été lui aussi synthétisé par couplage entre (**11**) et l'acide 5-pyrimidineboronique, avec un rendement de 77%.



a : Pd(dppf)Cl₂, K₂CO₃, DMF, acide phénylboronique, 150°C, 78 % ; **b** : Pd(dppf)Cl₂, K₂CO₃, DMF, acide pyridine-4-boronique, 150°C, 82 % , **c** : Pd(dppf)Cl₂, K₂CO₃, DMF, acide pyrimidine-5-boronique, 150°C, 77 %

Schéma 4 : Synthèse des molécules modèles 2-SBF

On note une très forte différence de réactivité lors du couplage de Suzuki entre les dérivés du 2-SBF et les dérivés 4-SBF. Ainsi, les rendements qui étaient de 91 %, 89 % et 94 % pour les **4-Ph-SBF**, **4-4Py-SBF** et **4-5Pm-SBF** ne sont plus que de 78 %, 82 % et 77 % pour les homologues 2-SBF. La formation de plusieurs composés en plus du produit principal attendu, probablement des produits d'homocouplages, doit avoir lieu. En effet, l'addition

oxydante du **2-Br-SBF (11)** sur le catalyseur Pd(dppf)Cl₂ n'empêche pas l'approche d'un second **2-Br-SBF (11)** (Figure 8). Le fluorène substitué du 2-SBF se retrouve dans le prolongement de la liaison Pd-C, au lieu d'être accolé au palladium comme dans le cas du 4-SBF. L'introduction d'un autre **2-Br-SBF (11)** peut donc s'effectuer formant après élimination réductrice le produit d'homocouplage.

Ceci pourrait expliquer les rendements de synthèse plus faibles des SBF substitués en position 2 par rapport à ceux substitués en position 4 et les nombreux sous-produits obtenus lors de la synthèse des composés SBF substitués en position 2.

Accessibilité plus facile pour un second **2-Br-SBF**

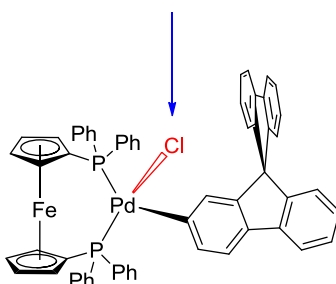


Figure 8 : Structure supposé du complexe de palladium couplé au 2-bromo-SBF

3) Synthèse des molécules à caractères donneurs

Dans cette partie nous nous sommes intéressés uniquement aux dérivés du 4-SBF, les études comparatives de relations structures/propriétés menées sur les groupements accepteurs devraient être suffisantes pour tirer des conclusions.

Pour l'incorporation de groupements donneurs, nous nous sommes intéressés à deux groupements : le triméthoxybenzène, qui reste un cycle aromatique simple, et peu décrit dans la littérature. L'étude des propriétés du **4-TMxPh-SBF** pourrait donc se révéler intéressantes. Le deuxième groupement que nous avons introduit est le N-phénylcarbazole, qui lui est très connu dans la littérature pour ses très bonnes propriétés de transport des trous. L'incorporation d'un carbazole en position 4 d'un fluorène n'a cependant jamais été décrite auparavant et c'est ce qui a motivé ces travaux (Schéma 5).

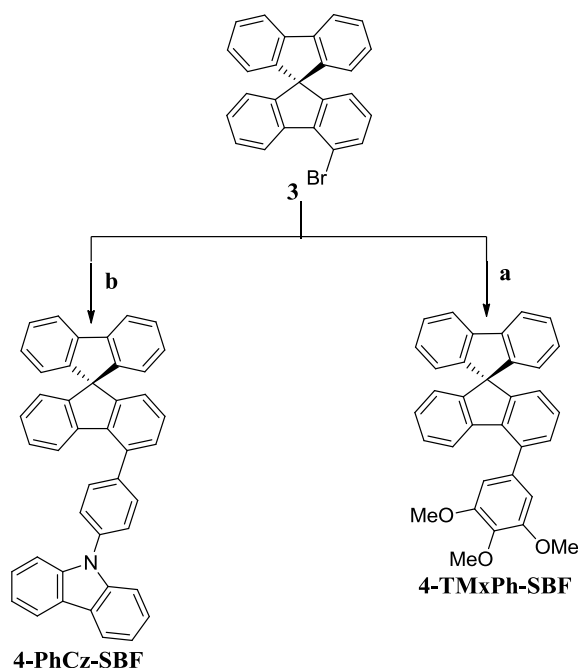
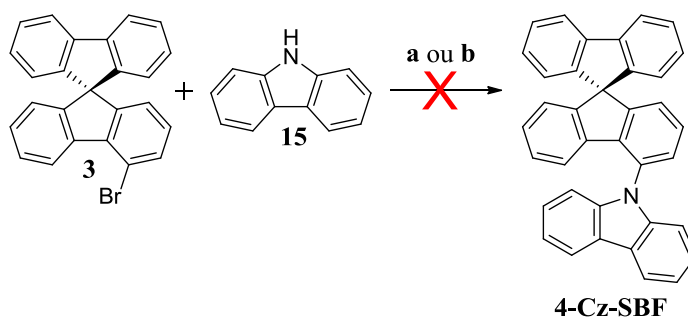


Schéma 5 : Synthèse des molécules 4-SBF substitué par des groupements donneurs

a : Pd(dppf)Cl₂, K₂CO₃, acide 3,4,5-triméthoxyphénylboronique, DMF, 150 °C, 83 % ; **b** : Pd(dppf)Cl₂, K₂CO₃, 9-(4-(4,4,5,5-tetraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phényl)-9H-carbazole, DMF, 150 °C, 75 %

Un couplage de Suzuki du **4-Br-SBF** (**3**) avec l'acide 3,4,5-triméthoxyphénylboronique a permis de synthétiser le composé **4-TMxPh-SBF** avec un bon rendement de 83% (Voie a, Schéma 5). Le greffage d'un carbazole sur la plateforme (**3**) a posé plus de difficulté et n'a pas pu être effectué (Schéma 6) En effet, les réactions de couplages de Goldberg catalysées au cuivre n'ont conduit qu'à la récupération du produit de départ, nous avons observé cela plusieurs fois avec le carbazole : la réactivité du brome n'étant pas assez forte pour engager le cycle catalytique (Schéma 6). De la même manière, les réactions de couplages de Buchwald-Hartwig mises en place n'ont pas conduit au produit attendu, ici probablement à cause de la grande sensibilité de cette réaction à l'eau et l'oxygène.



a : Cu_2O , K_3PO_4 , $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^2, \text{N}^2$ -tétraméthyléthane-1,2-diamine (TMEDA), 1,2-dichlorobenzène, 150°C ; **b** : tBuOK , $\text{Pd}(\text{dba})_2$, PCy_3 , Toluene, 110°C

Schéma 6 : Synthèse de **4-Cz-SBF**

Nous avons donc abandonné l'idée de greffer directement le carbazole en position 4 du SBF, pour passer sur le greffage d'un phénylcarbazole, beaucoup plus simple car conduisant à la formation d'une liaison C-C et non une liaison C-N. La molécule **4-PhCz-SBF** a ainsi été synthétisée par un couplage de Suzuki entre (**3**) et l'ester 4-phénylcarbazoleboronique, avec un rendement de 75% (Voie b, Schéma 5).

Nous avons donc synthétisé dix molécules différentes avec de très bons rendements à l'échelle du gramme mettant en évidence l'efficacité des approches synthétiques mise en place, à partir de deux plateformes bromées (**4-Br-SBF (3)** et **2-Br-SBF (11)**). Ces molécules seront étudiées pour leurs propriétés ainsi que leurs applications en OLEDs phosphorescentes bleues et vertes.

4) Etudes des propriétés RMN

En spectroscopie de RMN, le déplacement chimique du signal correspondant à un atome est lié au champ magnétique total ressenti par cet élément. Ce champ est composé du champ magnétique généré par l'appareil ainsi que des champs magnétiques induits par la présence et la circulation des électrons. Ainsi, lorsqu'un atome est à proximité d'un élément électrodéficient (Cl / F), le déplacement chimique associé à cet atome augmente. A l'inverse lorsque qu'il est proche d'un élément électropositif (métaux de transition), le déplacement chimique diminue, du fait de la grande population électronique car de nombreux champs induits s'opposent à celui de l'appareil et donc le champ ressenti est moindre.

Une assignation méthodique des signaux de chaque molécule a été effectuée avec l'aide de la RMN 2D et des expériences COSY (couplage ^1H - ^1H J^1 - J^1), HSQC (couplage ^1H - ^{13}C J^1 - J^1) et HMBC (couplage ^1H - ^{13}C J^1 - J^3). Ce type d'étude apparaît relativement longue et

est rarement effectuée pour les molécules π -conjuguées. Cependant, l'étude des déplacements chimiques des signaux des différents hydrogènes fournit des informations importantes sur l'impact des substitutions. Ce type d'étude permet par exemple d'évaluer la force des groupements accepteurs ou donneur sur les fragments π -conjugués. Il est ensuite intéressant de relier ces résultats à ceux obtenus par électrochimie.

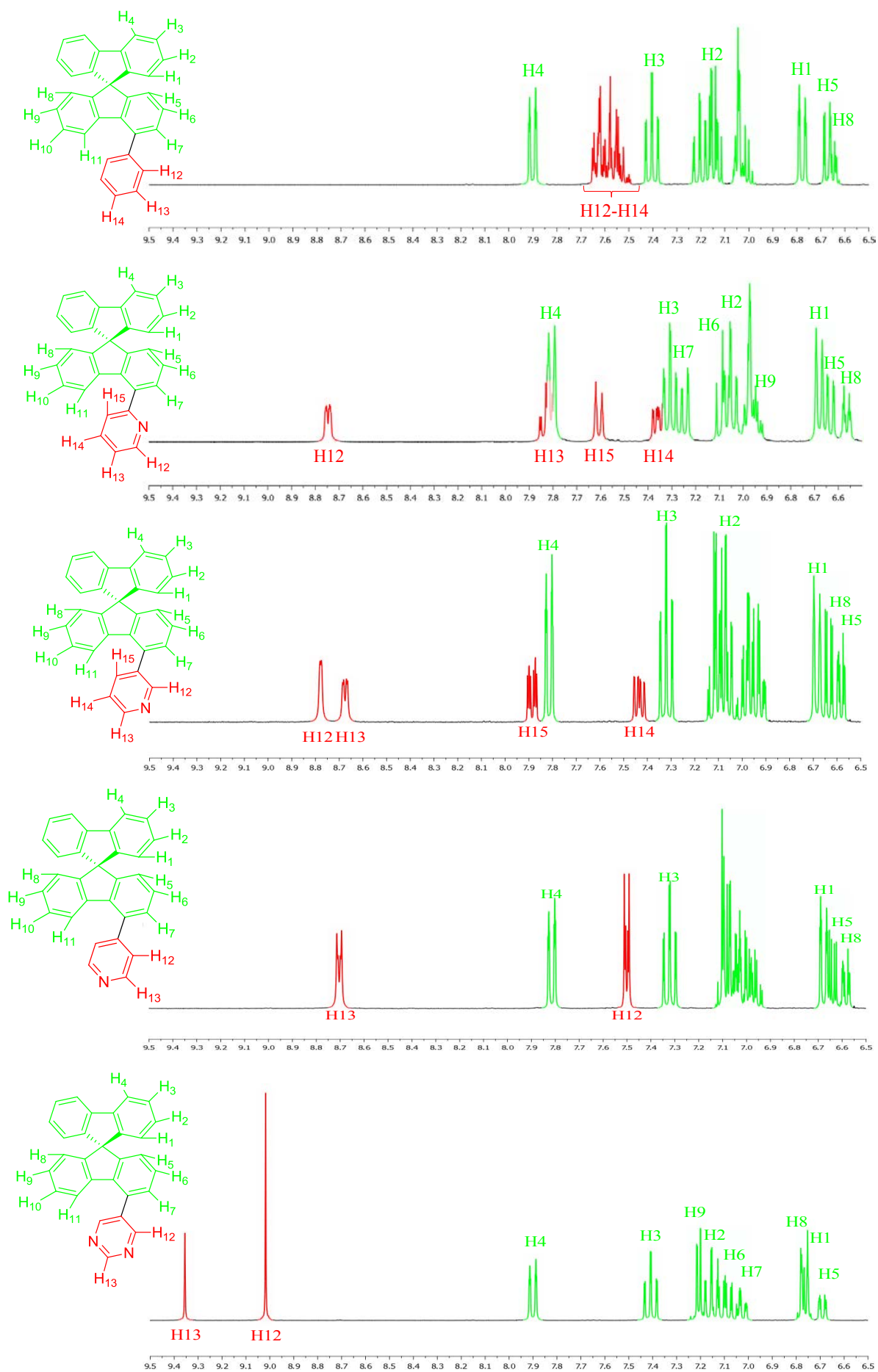


Figure 9 : Spectres ^1H -RMN des 4-Ph-SBF, 4-2Py-SBF, 4-3Py-SBF, 4-4Py-SBF et 4-5Pm-SBF du haut vers le bas dans CD_2Cl_2

En RMN ^1H , on peut observer pour tous les composés que les protons situés en β du carbone spiro (H1, H5 et H8) sont fortement blindés (Figure 9), étant directement situés dans le cône de blindage des fluorènes (Figure 10).

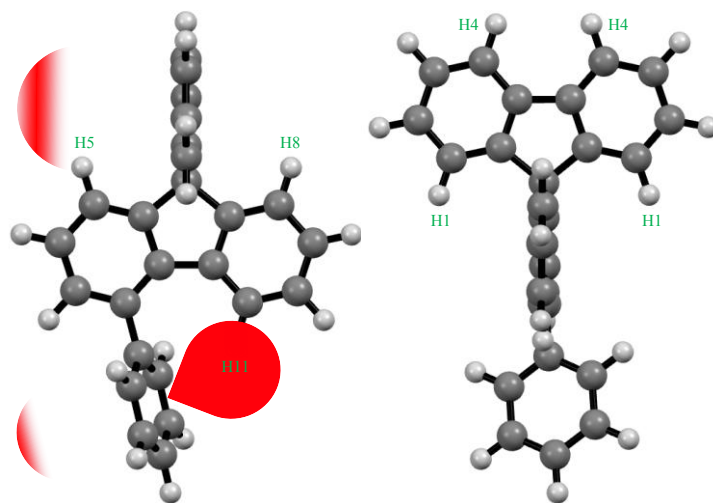


Figure 10 : Cônes de blindage des fluorènes et du phényle substituant dans **4-Ph-SBF**

C'est tout le contraire que l'on observe pour les protons H4 dans chaque molécule, qui sont fortement déblindés jusqu'à 7,8-7,9 ppm. Le proton H11 se situe directement dans le cône de blindage de l'aryle substituant par conséquent il n'est pas autant déblindé que les protons H4. Le proton H11 se retrouve ainsi dans la zone allant de 7,4 à 6,9 ppm avec la majorité des autres signaux rendant son assignation difficile. Dans **4-Ph-SBF**, on remarque que les protons de l'aryle substituant sont très groupés et centrés à 7,6 ppm, montrant une forte rupture de la densité électronique entre le phényle et le fluorène. Ces protons des pyridines et pyrimidine, sont fortement déblindés par l'électrodéficiency de la pyridine et pyrimidine. Ainsi le proton en α de l'atome d'azote est déblindé jusqu'à 8,8 ppm pour les pyridines, et jusqu'à 9,4 ppm dans le cas de la pyrimidine. Soit un déblindage respectif de 1,2 ppm et 1,8 ppm par rapport au phényle ; cela confirme ainsi le bon caractère accepteur de la pyridine, qui est encore plus exacerbé pour la pyrimidine. On observe également que l'aryle substituant a peu d'influence sur le déplacement chimique des protons du SBF. Tous les protons du cœur SBF ne sont pas caractérisables dans les molécules (car superposés), mais on peut aisément voir que les signaux ne bougent pratiquement pas et restent dans la zone comprise entre 7,9 et 6,6 ppm.

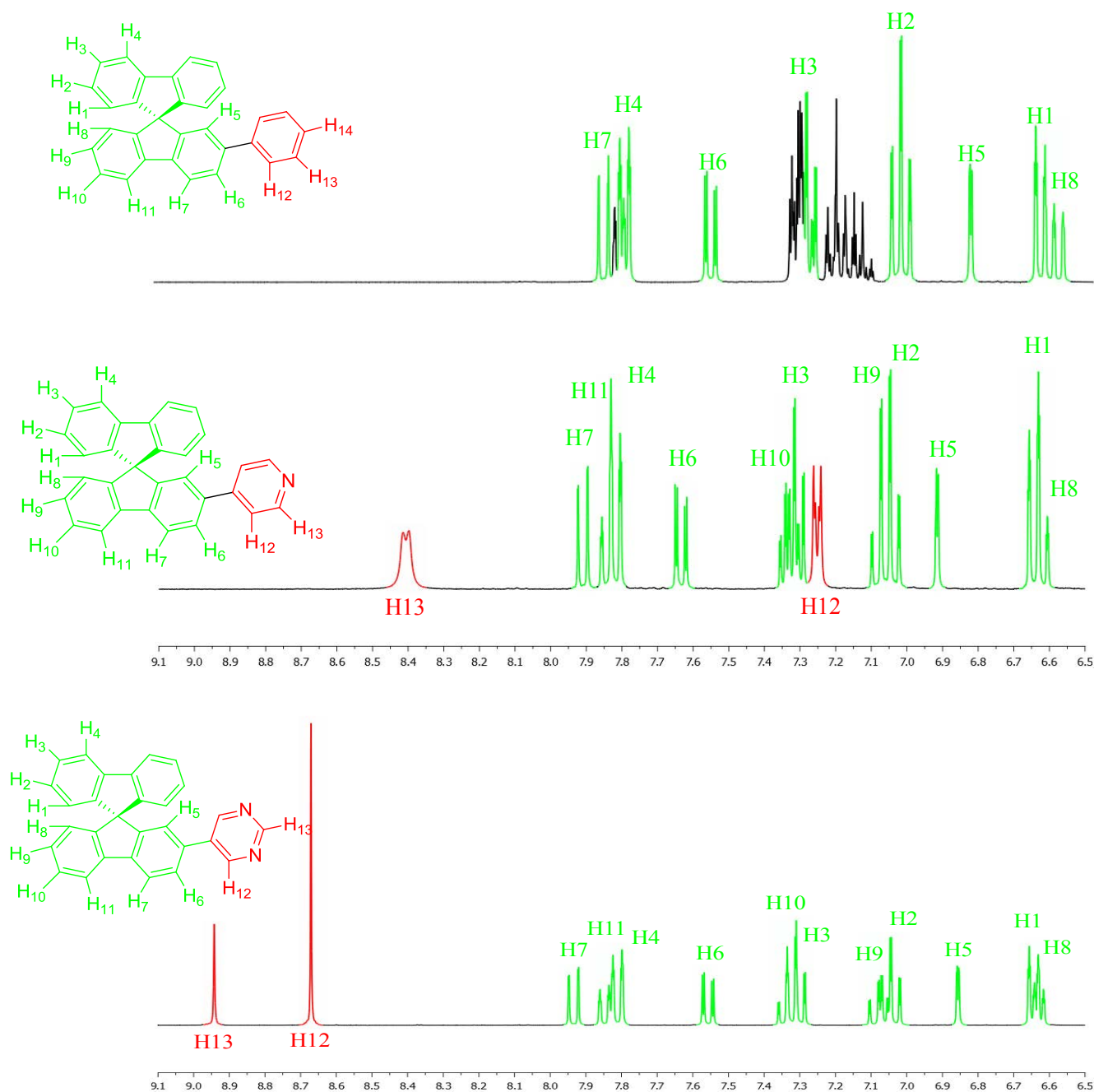


Figure 11 : Spectres ^1H -RMN des **2-Ph-SBF** (haut), **2-4Py-SBF** (milieu) et **2-5Pm-SBF** (bas) dans CD_2Cl_2

La RMN ^1H des dérivés du 2-SBF, est assez semblable au niveau des protons du cœur SBF ; en effet les signaux correspondant à ces protons sont toujours compris dans la zone entre 7,9 et 6,6 ppm (Figure 11). Comme pour les dérivés 4-SBF, les protons en position β du carbone spiro (H1, H8 et H5) sont fortement blindés car situés directement dans le cône de blindage du fluorène (Figure 12). Au contraire, les protons H4, H7 et H11 sont fortement déblindés car en dehors du cône de blindage de leur fluorène respectif. Dans le spectre de **2-Ph-SBF**, les protons du phényle sont légèrement plus blindés que pour **4-Ph-SBF**. En fait,

lorsque l'on compare les dérivés 2-SBF à leurs équivalents 4-SBF, la même conclusion peut être faite concernant les protons de l'aryle substituant. Ainsi, dans **2-5Pm-SBF**, le proton situé en α des deux atomes d'azote est blindé de 0,4 ppm comparé à son homologue **4-5Pm-SBF**. Il en est de même pour **2-4Py-SBF** et **4-4Py-SBF**, où un blindage de 0,3 ppm de l'hydrogène H13 est constaté. Ces différences montrent clairement une meilleure orientation du cône de blindage de l'aryle substituant pour les composés dérivés du 2-SBF.

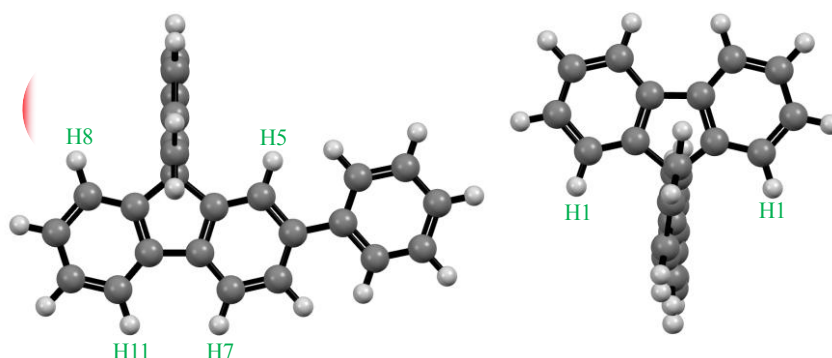


Figure 12 : Cônes de blindage des fluorènes dans **2-Ph-SBF**

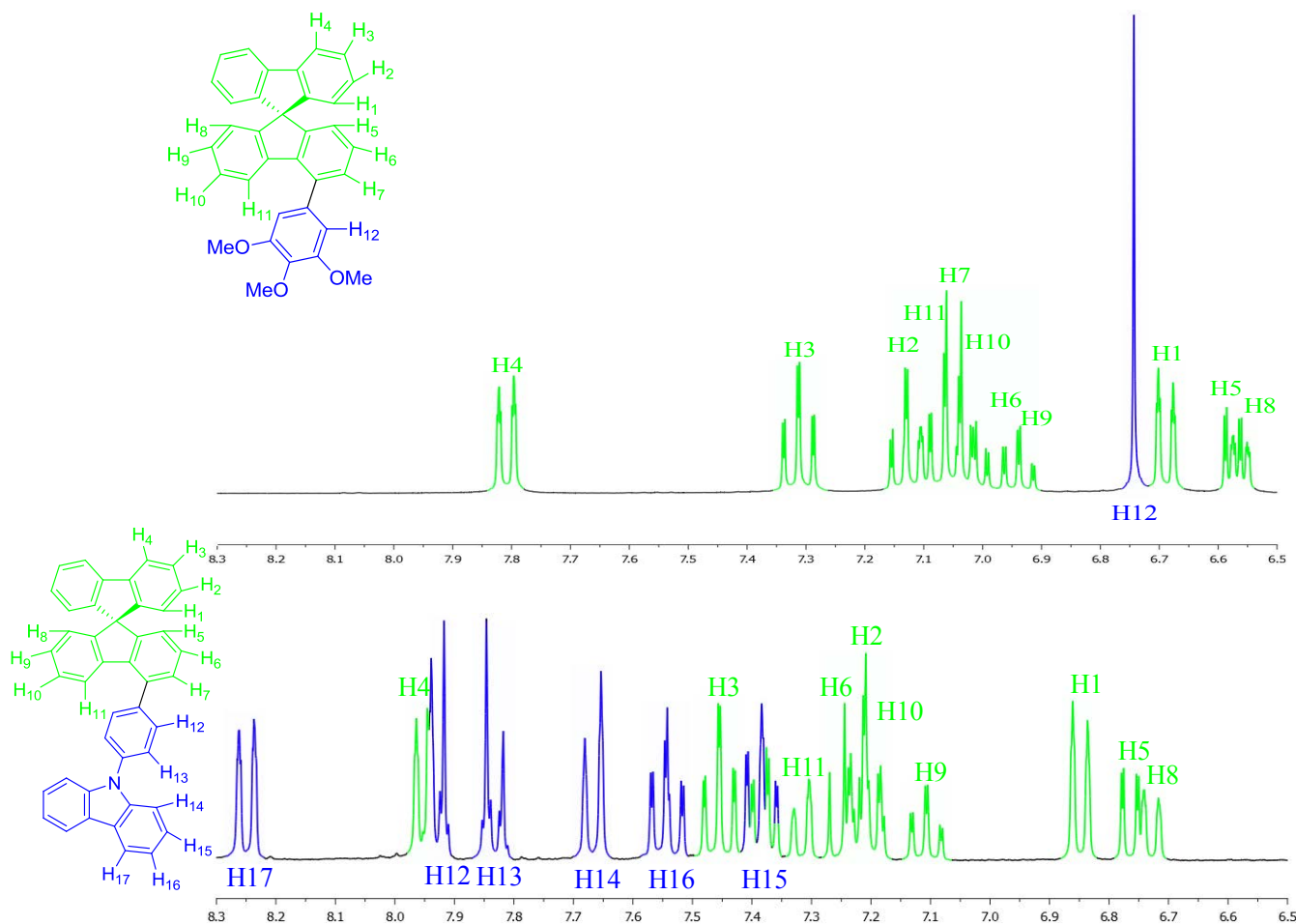


Figure 13 : Spectres ^1H -RMN des **4-TMxPh-SBF** (haut) et **4-PhCz-SBF** (bas) dans CD_2Cl_2

Au premier abord, la RMN ^1H des deux composés à caractère donneur n'est pas comparable, on peut cependant observer que les protons des corps SBF dans **4-PhCz-SBF** et **4-TMxPh-SBF** (signaux vert Figure 13) résonnent dans la même gamme de déplacements chimiques (de 7,9 à 6,7 ppm) que ceux des composés avec les groupements accepteurs. Dans **4-TMxPh-SBF**, on voit que le proton H12 situé sur le groupement aryle donneur est fortement blindé à 6,7 ppm, montrant le bon effet donneur du groupement TMxPh, avec un décalage de pratiquement 1 ppm par rapport au signal du phényle dans **4-Ph-SBF**. Au contraire dans **4-PhCz-SBF**, la plupart des signaux du substituant sont déblindés malgré la présence du groupement carbazole.

III) Etude des propriétés

1) Molécules à caractère accepteur

a) Spectroscopie d'absorption

i) Mesures expérimentales

La spectroscopie d'absorption permet de renseigner sur la capacité d'une molécule à absorber certains rayonnements lumineux. Un faisceau de longueur d'onde λ et d'intensité I_0 est envoyé sur une solution de la molécule à étudier, une partie du faisceau est absorbée et on mesure l'intensité I du faisceau transmis. L'absorbance (A) est définie comme $\log(I_0/I)$, elle est reliée pour la solution diluée à la concentration de la solution (C), au coefficient d'extinction molaire (ϵ) et à la longueur de solution traversée par le faisceau (L) par la loi de Beer-Lambert : $A(\lambda) = \epsilon \cdot L \cdot C$. On enregistre un spectre d'absorbance en fonction de la longueur d'onde que l'on peut convertir en spectre du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde. Ce spectre est caractéristique de la molécule étudiée et est directement lié à sa structure. Une autre propriété accessible grâce à cette mesure est le gap optique de la molécule, il correspond à l'énergie de la transition la moins énergétique et représente la différence d'énergie entre la molécule à l'état fondamental (S_0) et la molécule à l'état excité (S_1) (Figure 14). Ce gap optique est également lié à l'écart HOMO-LUMO (HOMO qui grossièrement correspond à S_0 et LUMO à S_1) de l'état fondamental et sera comparé aux valeurs obtenues en mesure électrochimique (gap électrochimique) il renseigne donc sur la configuration électronique de la molécule.

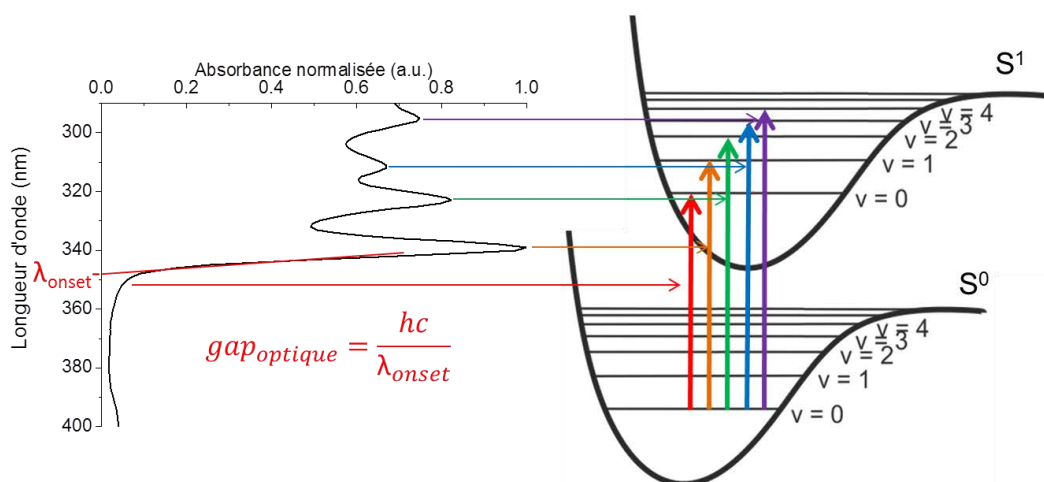


Figure 14 : Relation entre le gap optique et l'écart S_0 - S_1

Des mesures ont été faites à différentes concentrations afin de calculer les coefficients d'extinction molaire. Le gap optique a également été déterminé en traçant une tangente sur la dernière bande d'absorption, le gap étant la valeur à laquelle la tangente croise l'axe des abscisses, cette méthode est largement admise aujourd'hui. La conversion entre la longueur d'onde d'un photon et son énergie étant réalisée grâce à la relation de Planck-Einstein ($E = h\nu = hc/\lambda$, "E" étant l'énergie du photon exprimée en eV, "h" la constante de Planck ($6,6 \cdot 10^{-34}$ J.s), " ν " la fréquence, "c" la célérité ($3,0 \cdot 10^8$ m.s⁻¹), " λ " la longueur d'onde (en nm)). Ainsi, une énergie d'un électron-volt équivaut à une longueur d'onde de 1237,5 nm.

Les spectres d'absorption en solution diluées sont mesurés dans le cyclohexane [10^{-5} M] et les spectres d'absorptions en film mince sont réalisés à partir d'une solution concentrée à 10 g/L dans le THF, déposées sur une plaque de quartz.

Le spectre d'absorption en solution du **9,9'-SBF** montre deux bandes principales à 297 nm et 309 nm, ces bandes sont attribuées aux transitions π - π^* des fluorènes^{5,6} (Figure 15 c ligne noire). Les bandes à 256 et 275 nm sont-elles dues à des transitions entre fragments moins conjugués tels que les unités benzéniques du **9,9'-SBF**^{5,6}. Le gap optique mesuré pour le **9,9'-SBF** est de 3,97 eV. Tous nos composés étant construit sur des fragments **9,9'-SBF** nous allons retrouver en partie ses propriétés d'absorption.

Ainsi pour les dérivés 2-SBF (Figure 15 c), on peut découper le spectre d'absorption en deux parties : de 250 à 310 nm où l'on retrouve principalement l'absorption du **9,9'-SBF** ; et de 310 à 350 nm où l'on trouve l'absorption due à la substitution. **2-Ph-SBF**, **2-4Py-SBF** et **2-5Pm-SBF** présentent donc dans la zone 250 à 310 nm des bandes à 296 et 308 nm, qui proviennent des transitions π - π^* des fluorènes^{5,6}. On peut noter que dans la zone de 275 nm à 300 nm l'absorption est beaucoup plus importante que pour le **9,9'-SBF**. Cela provient de

l'absorption du nouveau fragment créé avec l'aryle substituant, un fragment *para*-terphényl. Le *para*-terphényl présente justement un maximum d'absorption à 276 nm,¹⁴ d'où l'absorption plus importante pour les dérivés 2-SBF. Cela se traduit par des coefficients d'extinction molaires plus importants pour la bande à 296 nm. En effet dans le **9,9'-SBF** le coefficient est de $1,2 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, et il augmente à $2,4 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour **2-Ph-SBF**, $2,2 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour **2-4Py-SBF** et $2,5 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour **2-5Pm-SBF**.

La différence la plus notable et la plus importante induite par la substitution du SBF en position 2 se situe dans la seconde zone d'absorption entre 310 et 350 nm. On observe en effet une nouvelle bande centrée à 319 nm pour **2-Ph-SBF**, 321 nm pour **2-4Py-SBF** et 320 nm pour **2-5Pm-SBF**. Cette nouvelle bande est la conséquence directe de la substitution sur la position 2 du SBF, qui induit une extension la conjugaison à travers cette liaison entre le fluorène et l'aryle substituant, et entraîne l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption. L'électrodéficiencia de la pyridine et de la pyrimidine entraîne le déplacement bathochrome du maximum d'absorption de la bande. Avec l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption les composés 2-SBF voient leur gap optique diminuer comparé à celui du **9,9'-SBF**. Le gap optique de **2-Ph-SBF** est de 3,70 eV, tout comme celui de **2-4Py-SBF** et le gap optique de **2-5Pm-SBF** est de 3,66 eV. On a donc un abaissement de 0,27 à 0,31 eV du gap optique par rapport à celui du **9,9'-SBF** (3,97 eV) en accord avec l'augmentation de la conjugaison.

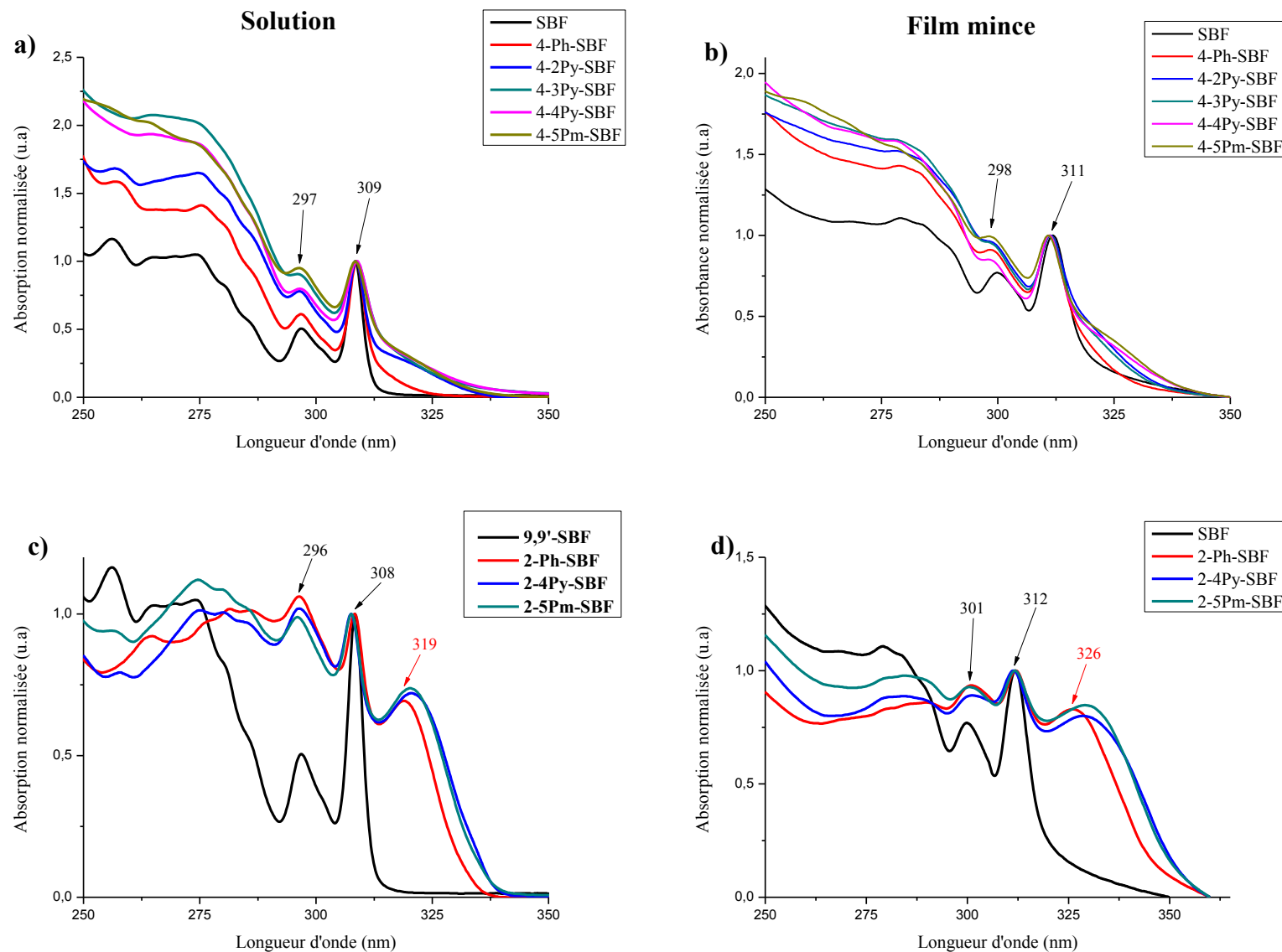


Figure 15 : Spectres d'absorption UV-Vis des composés 4-SBF (haut) et 2-SBF (bas), en solution dans le cyclohexane [10^{-5} M] (gauche) ou en film mince (THF à 10 g/L) (droite)

Pour les dérivés du 4-SBF (Figure 15 a), les mêmes zones de découpe spectrale peuvent être observées sur les spectres d'absorption, avec une première zone de 250 nm à 310 nm, et une seconde de 310 nm à 350 nm. Dans la première zone, tous les composés présentent encore les bandes caractéristiques des transitions π - π^* des fluorènes à 297 nm et 309 nm. Cette fois, le fragment terphényl formé possède des liens *ortho* et non plus *para* comme pour les 2-SBF et le maximum d'absorption de ce fragment est situé autour des 230 nm.¹⁴ Par conséquent, les coefficients d'extinction molaire des dérivés 4-SBF pour les bandes à 297 nm et 309 nm sont très proches de ceux du **9,9'-SBF**. C'est dans la seconde zone, de 310 nm à 350 nm que l'absorption est plus intéressante à analyser. Avec les 2-SBF, nous avons une nouvelle bande à 320 nm qui caractérisait l'extension de la conjugaison *via* la position 2 (absorption d'un fragment 2-phényl-fluorène) (Figure 15 c). Dans les spectres d'absorption des 4-SBF, on retrouve une ébauche de cette bande sous la forme d'un épaulement de plus ou moins grande intensité (qui correspond à un fragment 4-phényl-fluorène) (Figure 15 a). Cela montre que pour les 4-SBF, la conjugaison n'est cette fois pas très forte, bien que les positions *ortho* et *para* soient électroniquement équivalentes. L'étude fine de la différence entre les positions *ortho* et *para* sera étudiée en détail dans le chapitre 3. Nous avons donc, grâce à la position de substitution 4 du SBF, une rupture partielle de la conjugaison et la présence de cette bande de très faible intensité signe l'absorption de conformères de 4-phényl-fluorène plus conjugués (dû à la rotation du groupement phényle). Cette rupture de conjugaison partielle est la base de ces travaux de thèse. Il faut s'intéresser aux structures cristallographiques pour comprendre quel facteur empêche la conjugaison. La substitution en position 4 entraîne un encombrement stérique important à cause de l'hydrogène porté par le carbone C5 (Partie cristallographique, Figure 31). Cet encombrement empêche l'aryle de tourner librement et on observe une augmentation de l'angle dièdre entre l'aryle et le fluorène pour les 4-SBF par rapport aux 2-SBF. L'angle plus élevé entre l'aryle et le fluorène minimise donc la conjugaison entre ces deux fragments, avec un angle moyen de 50° pour les 4-SBF et de 30° pour les 2-SBF. Cela entraîne donc une plus faible absorption de la transition à basse énergie.

Par conséquent, le gap optique est moins affecté par la substitution pour les 4-SBF que pour les 2-SBF. On mesure un gap optique de 3,82 eV pour **4-Ph-SBF**, 3,80 eV pour **4-2Py-SBF**, 3,81 eV pour **4-3Py-SBF**, 3,75 eV pour **4-4Py-SBF** et 3,72 eV pour **4-5Pm-SBF**, soit un abaissement du gap optique compris entre 0,15 et 0,25 eV, par rapport à celui du **9,9'-SBF** (3,97 eV).

Les spectres d'absorption des différentes molécules ont également été enregistrés sous forme de film mince afin d'observer les possibles interactions entre les molécules à l'état solide (Figure 15 c et d). Les films ont été réalisés par dépôt à la tournette sur des plaques de quartz à partir d'une solution fortement concentrée de l'espèce étudiée (10 g/L) dans le THF. D'une manière générale pour tous les composés, nous n'observons pas de modification importante de l'allure des spectres. Il n'existe donc pas d'interactions fortes entre les molécules à l'état solide. On observe un léger décalage bathochrome entre les maxima obtenus en solution et ceux en dépôt solide. Ce décalage est très faible (2 nm) pour les dérivés des 4-SBF. Pour les dérivés de 2-SBF, il est un peu plus important avec un décalage de 7 à 9 nm suivant les molécules. La structure tridimensionnelle du SBF prévient ainsi des interactions intermoléculaires à l'état solide et permet de conserver les propriétés d'absorption. Même si cela n'est pas directement utile pour les PhOLEDs, ces données nous renseignent sur l'agencement à l'état solide, point clé pour les dispositifs électroniques.

Tableau 1 : Propriétés optiques obtenues à partir des spectres d'absorption des six molécules électrodéficientes et des trois molécules modèles (**9,9'-SBF**, **4-Ph-SBF** et **2-Ph-SBF**)

	λ_{abs} (nm) [$10^4 \epsilon$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)] ^a	λ_{abs} (nm) ^b	λ_{onset} (nm) / Gap _{opt} (eV) ^a
9,9'-SBF	297 (1,2), 309 (2,4)	300, 312	312 / 3,97
4-Ph-SBF	297 (0,7), 309 (1,4)	298, 311	324 / 3,82
4-2Py-SBF	296 (1,0), 309 (1,5)	298, 311	326 / 3,80
4-3Py-SBF	296 (0,9), 309 (1,4)	298, 311	325 / 3,81
4-4Py-SBF	297 (0,7), 309 (1,2)	298, 311	330 / 3,75
4-5Pm-SBF	297 (0,5), 309 (0,6)	298, 311	333 / 3,72
2-Ph-SBF	296 (2,4), 308 (2,2), 319 (1,6)	301, 312, 326	330 / 3,70
2-4Py-SBF	296 (2,2), 308 (2,1), 321 (1,6)	301, 312, 329	330 / 3,70
2-5Pm-SBF	296 (2,5), 308 (2,5), 320 (1,8)	301, 312, 329	336 / 3,69

a : en solution dans le cyclohexane, **b** : en film mince, **c** : calculé par DFT

ii) Modélisation moléculaire

Afin de mieux comprendre ces phénomènes d'absorption, nous avons effectué des calculs de DFT (Density Functional Theory) et de TD-DFT (Time Dependent-DFT) (B3LYP / 6-311G+(d,p)). Les principales données ont été résumées dans le Tableau 2.

La symétrie du **9,9'-SBF** entraîne un dédoublement des transitions. En effet pour certaines orbitales la densité électronique a autant de chance d'être sur un fluorène que sur l'autre (Figure 16 a). Par conséquent les transitions peuvent se faire en partant d'un fluorène ou de l'autre, nous n'avons donc représenté qu'une transition sur les deux équivalentes. La première transition se fait entre la HOMO qui est délocalisée sur tout le SBF avec une énergie de -5,99 eV, et la LUMO qui est localisée sur un seul des fluorènes avec une énergie de -1,25 eV. La force de la transition n'est pas très élevée lorsque l'on regarde la force d'oscillateur de la transition ($f < 0,07$). Cette première transition se fait à une énergie calculée de 4,17 eV (297,6 nm), assez proche de la valeur mesurée à partir du spectre d'absorption à 309 nm. On remarque que la LUMO et la LUMO+1 sont dégénérées, il s'agit là d'une petite erreur de calcul, en effet les deux orbitales possèdent exactement la même forme et la même polarité. Elles sont donc en tout point équivalentes et ne devraient en faire qu'une, ce qui par extension transformerait théoriquement la LUMO+2 en LUMO+1. La seconde transition s'effectue entre la HOMO et la LUMO+2 (ou donc HOMO/LUMO+1) avec une très faible force d'oscillateur ($f \sim 0,01$). Cette transition se fait à une plus haute énergie à 4,44 eV (279 nm).

Pour toutes les molécules dérivés du SBF, en position 2 comme en position 4, nous allons retrouver ces mêmes caractéristiques c'est-à-dire : une première transition majoritairement HOMO/LUMO et une seconde transition à plus haute énergie entre la HOMO et la LUMO+1.

Pour les molécules basées sur le 4-SBF, on retrouve donc la première transition HOMO/LUMO des molécules. La HOMO est encore localisée sur le corps SBF, tandis que la LUMO est portée par le fluorène substitué, avec une délocalisation plus ou moins importante sur l'aryle substituant. Cependant, cette transition HOMO/LUMO se fait à longueur d'onde plus haute que dans le cas du **9,9'-SBF**, mais toujours avec une force d'oscillateur proche de celle du **9,9'-SBF** ($f : 0,064$). Pour **4-Ph-SBF** (Figure 16 b), la transition HOMO/LUMO se fait à 300 nm ($f : 0,060$) assez proche de celle du **9,9'-SBF**. En effet le phényle est faiblement électroattracteur et la LUMO n'est que faiblement délocalisée sur ce dernier. En revanche le caractère électro-accepteur de la pyridine et de la pyrimidine conduit à une LUMO bien

délocalisée sur l'aryle, entraînant une diminution du niveau de l'énergie de la LUMO et de l'énergie de la transition HOMO/LUMO. Ainsi, la transition HOMO/LUMO se fait à 311 nm pour **4-2Py-SBF** (Figure 16 c), 307 nm pour **4-3Py-SBF** (Figure 16 d), 318 nm pour **4-4Py-SBF** (Figure 17 a) et de 315 nm pour **4-5Pm-SBF** (Figure 17 b). Ici encore la force d'oscillateur de la transition HOMO/LUMO pour ces composés ne change pratiquement pas avec des valeurs proches des 0,06 pour les dérivés de pyridine. La force d'oscillateur chute à 0,02 pour **4-5Pm-SBF**, la LUMO étant majoritairement localisée sur la pyrimidine et peu sur le fluorène. Le recouvrement entre la HOMO et la LUMO dans **4-5Pm-SBF** est donc plus faible que pour les autres composés et entraîne donc une force d'oscillateur plus faible.

Cela explique également le fait que la force d'oscillateur ne varie pas entre le **9,9'-SBF** et les dérivés 4-SBF. En effet, la LUMO est localisée sur le fragment fluorène-aryle, et la HOMO sur le corps SBF pour les dérivés 4-SBF. Ainsi, le recouvrement entre la LUMO et la HOMO s'effectue uniquement sur le fluorène substitué et le recouvrement n'évolue pas avec les différents groupes substituants. Au bilan pour les 4-SBF, la transition HOMO/LUMO se fait à plus haute longueur d'onde à cause de la substitution, mais la force de la transition reste faible à cause de la rupture de conjugaison apportée par la position 4. Ceci est en accord avec le faible épaulement observé en spectroscopie d'absorption.

Le comportement des molécules dérivées du 2-SBF est toujours semblable à celui du **9,9'-SBF**, avec deux transitions principales HOMO/LUMO et HOMO/LUMO+1. Pour le **2-Ph-SBF** néanmoins (Figure 17 c), la LUMO et la HOMO sont localisées totalement sur le fragment phényle-fluorène. On voit clairement ici l'extension de la conjugaison au travers de la position 2 du SBF, le caractère électroniquement « neutre » du phényle permet de délocaliser les deux orbitales sur le fragment phényl-fluorène. Ainsi le niveau de la LUMO descend à -1,48 eV (-0,23 eV comparé au **9,9'-SBF**) et le niveau de la HOMO remonte à -5,87 eV (+0,12 eV). Cette transition HOMO/LUMO (316 nm) se fait toujours à une énergie plus basse que dans le **9,9'-SBF**, le recouvrement important entre la LUMO et la HOMO entraîne une force d'oscillateur importante (f : 0,355).

Les transitions calculées pour le **2-4Py-SBF** diffèrent peu de celles du **2-Ph-SBF** (Figure 17 d), la LUMO (-1,82 eV) est totalement délocalisée sur le fragment pyridine-fluorène à cause de l'extension de la conjugaison. L'électrodéficiency de la pyridine force la HOMO à rester localisée sur le corps SBF avec une énergie de -6,09 eV. La transition HOMO/LUMO se fait toujours à basse énergie (328 nm) avec une forte force d'oscillateur de

0,179. Le cas du **2-5Pm-SBF** est très similaire à celui du **2-4Py-SBF** (Figure 18), la LUMO (-1,85 eV) est totalement délocalisée sur le fragment pyrimidine-fluorène toujours à cause de la position de substitution 2 du SBF. La HOMO est localisée sur le corps SBF avec une énergie de -6,14 eV. La transition HOMO/LUMO se fait encore à plus basse énergie 3,78 eV (327 nm) que pour le **9,9'-SBF**, et la force d'oscillateur de la transition est très élevée avec (f : 0,168). L'importante force d'oscillateur pour la transition HOMO/LUMO des 2-SBF traduit bien le phénomène d'extension de conjugaison. En effet, la force d'oscillateur de la transition HOMO/LUMO pour les 2-SBF est en moyenne trois fois plus élevée que pour les 4-SBF. Ainsi, les 2-SBF ont une « vraie » bande d'absorption provenant de la transition HOMO/LUMO, alors que les 4-SBF possèdent un petit épaulement pour l'absorption de cette transition HOMO/LUMO.

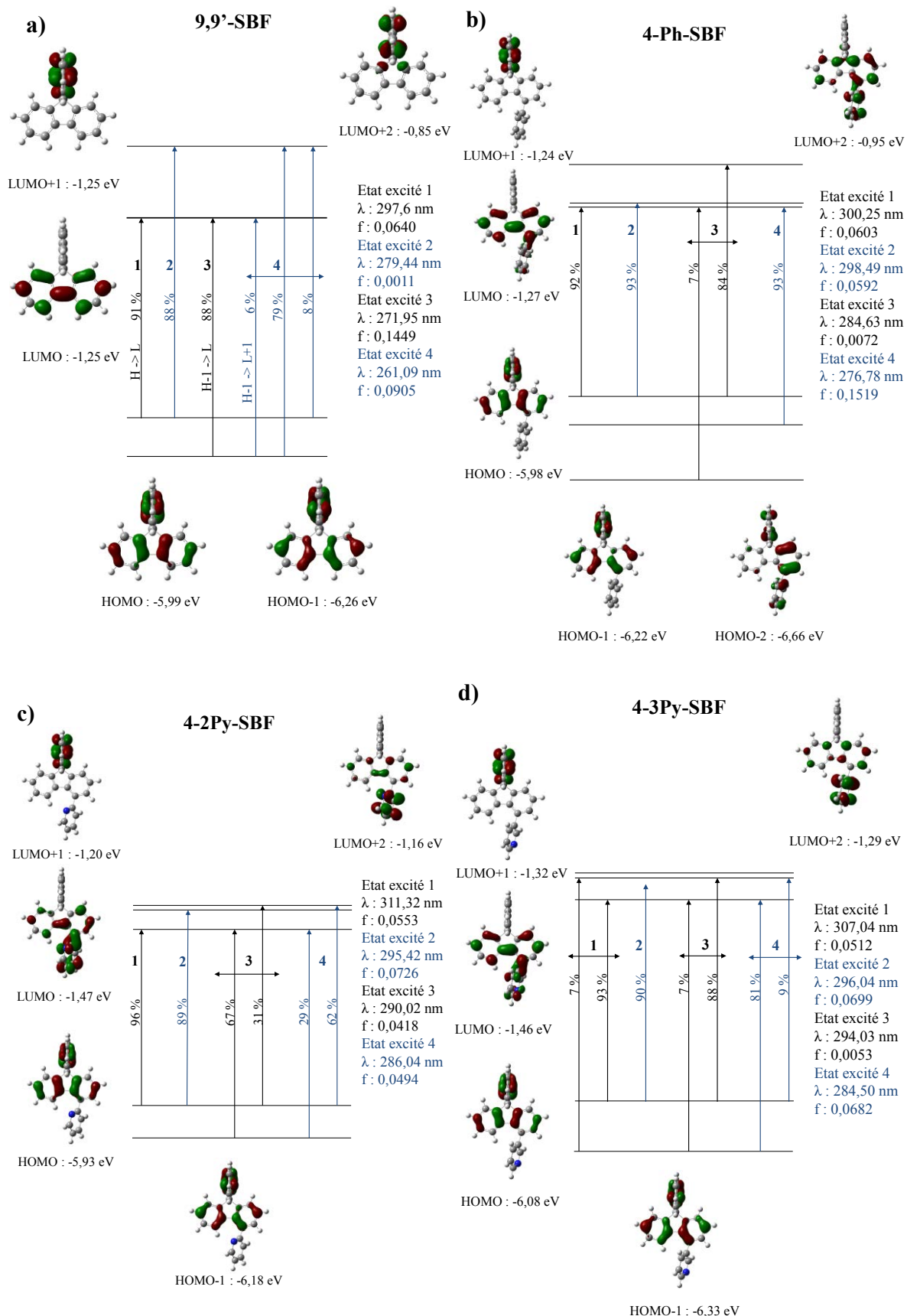


Figure 16 : Diagrammes des orbitales frontières des composés **9,9'-SBF**, **4-Ph-SBF**, **4-2Py-SBF**, **4-3Py-SBF** et les quatre premières transitions électroniques, calculées par TD-DFT (B3LYP / 6-311+G-d,p)), les densités électroniques sont représentées avec un rayon de $0,04 [e \text{ bohr}^{-3}]^{1/2}$

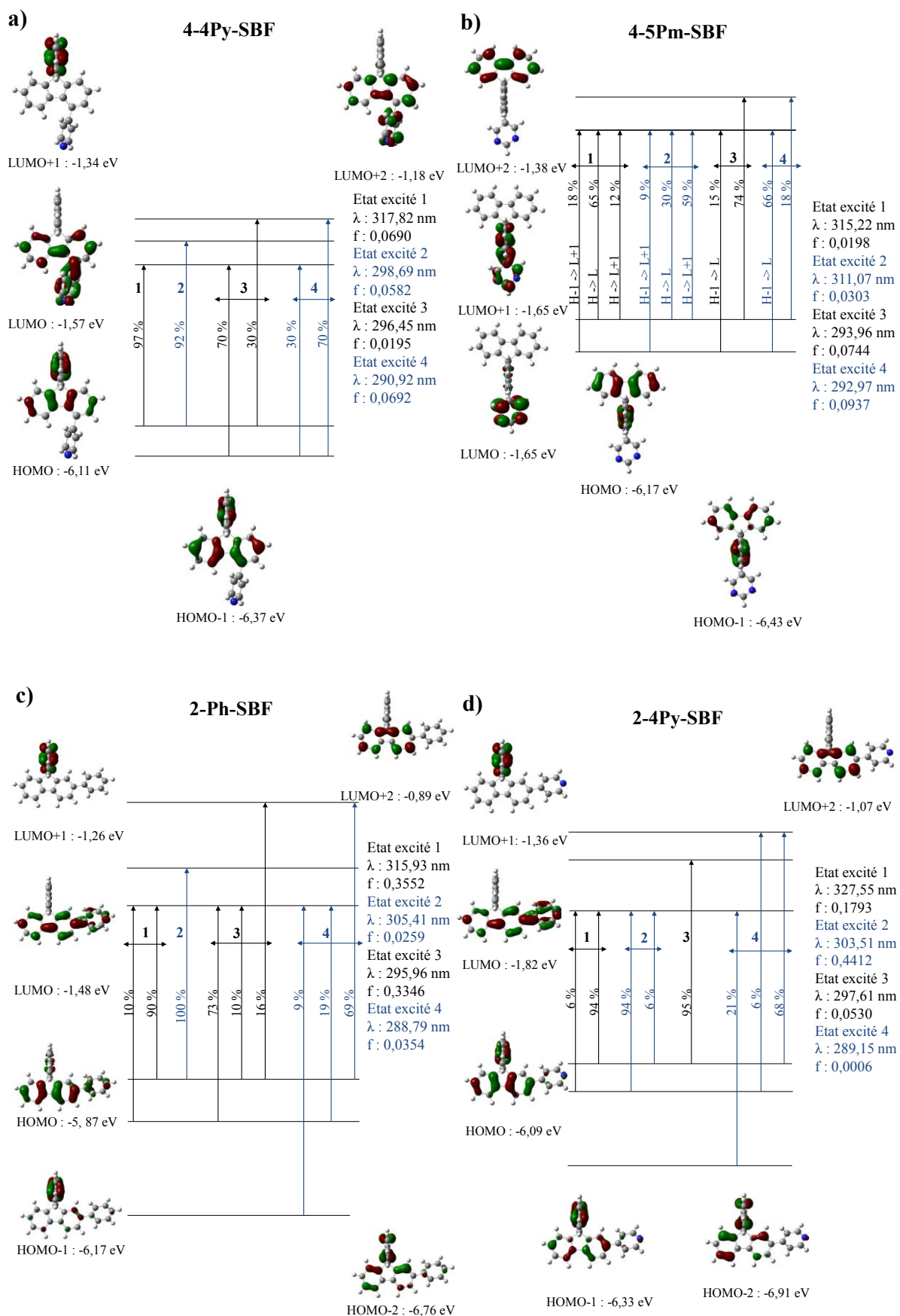


Figure 17 : Diagrammes des orbitales frontières des composés **4-4Py-SBF**, **4-5Pm-SBF**, **2-Ph-SBF**, **2-4Py-SBF** et les quatre premières transitions électroniques, calculées par TD-DFT (B3LYP / 6-311+G-d,p)), les densités électroniques sont représentées avec un rayon de $0,04 [e \text{ bohr}^{-3}]^{1/2}$

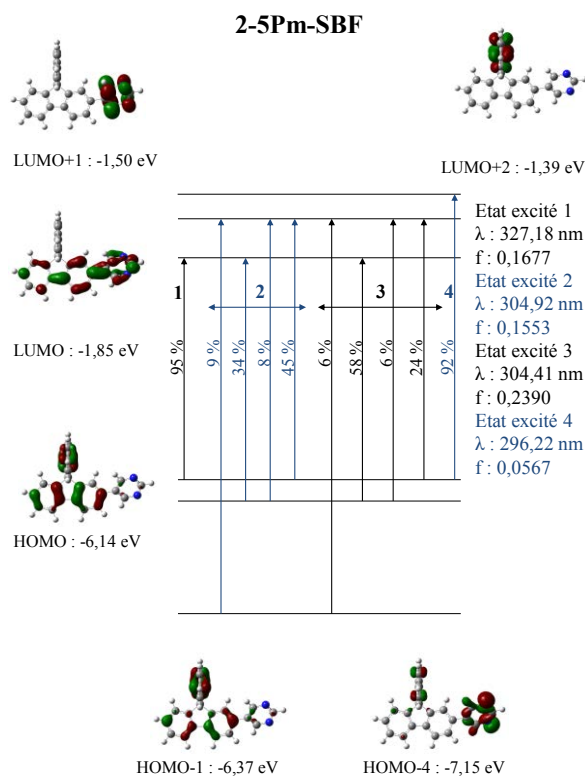


Figure 18 : Diagrammes des orbitales frontières du **2-5Pm-SBF** et les quatre premières transitions électroniques, calculées par TD-DFT (B3LYP / 6-311+G-d,p)), les densités électroniques sont représentées avec un rayon de 0,04 [e bohr⁻³]^{1/2}

Tableau 2 : Résumé des propriétés électroniques des six molécules électrodéficientes et des trois molécules modèles (**9,9'-SBF**, **4-Ph-SBF** et **2-Ph-SBF**) obtenues par calculs théoriques

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _T (eV)	Gap théorique (eV)
9,9'-SBF	-5,99	-1,25	2,94	4,74
4-Ph-SBF	-5,97	-1,27	2,82	4,70
4-2Py-SBF	-5,93	-1,47	2,75	4,46
4-3Py-SBF	-6,08	-1,46	2,81	4,62
4-4Py-SBF	-6,11	-1,57	2,79	4,54
4-5Pm-SBF	-6,16	-1,65	2,80	4,51
2-Ph-SBF	-5,87	-1,48	2,62	4,39
2-4Py-SBF	-6,09	-1,81	2,62	4,28
2-5Pm-SBF	-6,13	-1,85	2,63	4,28

Pour conclure sur la spectroscopie d'absorption et la modélisation moléculaire, on retrouve dans les diverses molécules les principales bandes d'absorptions du **9,9'-SBF** à 297 et 309 nm qui sont dues à des transitions π - π^* du fluorène. Pour les dérivés du 2-SBF, l'aryle

substituant est fortement conjugué avec le SBF, d'où une nouvelle bande d'absorption liée à la transition HOMO/LUMO autour de 320 nm. Les dérivés 4-SBF à cause d'un fort encombrement autour de l'aryle induisent une rupture de conjugaison ou empêche une réelle extension de conjugaison. Ainsi la bande d'absorption à 320 nm est beaucoup moins intense, et apparaît sous la forme d'un épaulement qui est la caractéristique de la formation de plusieurs conformères au sein des molécules. La substitution par les pyridines a permis comme désiré de réduire le gap entre l'état S_1 et l'état S_0 des molécules, en jouant principalement sur le niveau de la LUMO comme l'ont montré les calculs DFT. L'orthogonalité du corps SBF empêche les interactions intermoléculaires à l'état solide et permet de conserver inchangées les propriétés d'absorption des molécules en solution ou à l'état solide.

b) Spectroscopie d'émission

i) En solution

La spectroscopie d'émission permet de visualiser les différentes longueurs d'onde de la lumière émise par la molécule. Pour cela un faisceau d'excitation (λ_{exc}) est réglé sur une longueur d'onde d'absorption de la molécule. Celle-ci va absorber une partie du faisceau et émettre dans toutes les directions de l'espace, et afin de s'affranchir du faisceau d'excitation, l'émission est mesurée à 90° du faisceau incident. On enregistre donc le spectre d'intensité de luminescence en fonction de la longueur d'onde du détecteur, en gardant l'excitation fixe. En plus de renseigner sur la gamme d'émission, il est possible de connaître l'efficacité de la fluorescence en comparant la quantité de photon émise par la molécule avec celle émise par un composé de référence. On peut donc déterminer le rendement quantique (Φ) de la molécule qui est le rapport du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés. Il est également possible de déterminer le déplacement de Stokes ($\Delta\nu$), qui est la différence d'énergie entre les longueurs d'ondes émises et absorbées, pour une même transition électronique. Enfin des mesures de déclin de fluorescence peuvent être effectuées. Elles consistent à observer le déclin de luminescence en fonction du temps une fois l'excitation coupée, et permettent ainsi de déterminer la durée de vie de l'état excité.

Les spectres d'émissions en solution, les rendements quantiques et les durées de vies ont été mesurés dans les mêmes conditions que précédemment, à partir de solutions diluées dans le cyclohexane [10^{-5} M]. Les spectres de phosphorescences ont été mesurés à partir d'une matrice gelée de 2-méthyle-THF.

On peut observer que l'émission des dérivés 2-SBF est fine et bien structurée tout comme l'émission du **9,9'-SBF** (Figure 19 c). L'émission des 2-SBF reste située dans le proche UV avec une émission comprise entre 310 et 450 nm, et cette émission est l'image miroir de l'absorption des composés respectifs. **2-Ph-SBF** possède deux maxima à 335 et 351 nm, avec un faible déplacement de Stokes de 16 nm (1497 cm^{-1}). L'émission de **2-4Py-SBF** est décalée de quelques nanomètres vers les basses énergies à cause de l'électrodéficiences de la pyridine, avec deux maxima à 337 et 354 nm et un déplacement de Stokes constant de 16 nm (1479 cm^{-1}). L'émission de **2-5Pm-SBF** est encore plus décalée avec deux maxima à 338 et 355 nm et un déplacement de Stokes de 18 nm (1664 cm^{-1}). On observe donc un déplacement d'au moins 24 nm (2303 cm^{-1}) entre l'émission du **9,9'-SBF** et ceux des 2-SBF. En effet, à l'état excité la liaison entre le fluorène et son substituant passe d'un caractère de liaison simple à celui de liaison double ; entraînant une planarisation complète entre le fluorène et l'aryle substituant.

Pour **2-Ph-SBF**, le rendement quantique est très élevé (87%) ; ce qui est là encore cohérent avec l'extension de la conjugaison. On observe pour **2-4Py-SBF** un rendement quantique de 55 %. Pour **2-5Pm-SBF** en revanche le rendement quantique est très faible (2%). Cet abaissement du rendement quantique de fluorescence est directement imputable à l'unité pyrimidine. Il a déjà été constaté dans la littérature que les dérivés de la pyrimidine présentaient de faibles rendements quantiques.¹⁵ Cela provient de l'enchaînement d'atomes $=\text{N}-\text{CH}=\text{N}-$ de la pyrimidine qui semble être une forte voie de désactivation non radiative. En effet, lorsque la pyrimidine est substituée en position 2 par un groupement phényle ($=\text{N}-\text{CPh}=\text{N}-$), le rendement quantique est proche de 100%,¹⁰ confirmant le fait que l'enchaînement $=\text{N}-\text{CH}=\text{N}-$ est responsable des bas rendements quantiques. Cependant, ce faible rendement quantique de fluorescence n'est pas important pour les applications en OLED phosphorescente, la fluorescence directe des molécules n'y étant pas exploitée.

L'émission des 4-SBF est quant à elle très étrange et non attendue (Figure 19 a) et a concentré une part importante de nos interrogations pendant cette thèse. L'absorption nous avait montré une rupture efficace de la conjugaison grâce à la substitution en position 4 du

SBF. Nous nous attendions donc pour les dérivés 4-SBF à une émission fine et structurée due à la rigidité, mais moins décalée vers les hautes longueurs d'ondes comparées à celles des dérivés 2-SBF en l'absence de conjugaison via le carbone C4. Ce n'est clairement pas ce que l'on observe. En effet, tous les composés 4-SBF ont une émission similaire large et déstructurée décalée vers les hautes longueurs d'ondes en total désaccord avec l'analyse précédente. L'émission est localisée sur une gamme allant de 315 à 500 nm et par conséquent on observe un fort déplacement de Stokes pour tous les 4-SBF. L'émission du **4-Ph-SBF** possède un maximum à 358 nm et un déplacement de Stokes de 49 nm (4429 cm^{-1}). L'émission des dérivés de la pyridine sur le 4-SBF est décalée du fait de l'électrodéficiency de la pyridine ; on observe un maximum à 370, 363 et 370 nm pour **4-2Py-SBF**, **4-3Py-SBF** et **4-4Py-SBF** respectivement. Le déplacement de Stokes associé est de 61 (5335 cm^{-1}), 54 (4814 cm^{-1}) et 61 nm (5335 cm^{-1}) respectivement. **4-5Pm-SBF** possède un maximum d'émission à 365 nm pour un déplacement de Stokes de 56 nm (4965 cm^{-1}). Ainsi, à l'état excité il semblerait qu'il soit impossible pour la liaison fluorène-aryle d'acquérir ce caractère de double liaison et de rigidifier cette liaison, comme c'est le cas pour les 2-SBF. D'après l'étude cristallographique, c'est un facteur stérique qui empêche la planarisation de l'aryle et du fluorène, avec la présence au sein des 4-SBF de contacts C-H intramoléculaires très courts (Figure 31), cela sera étudié en détail dans le chapitre 3.

Le rendement quantique de **4-Ph-SBF** (42%) n'évolue pratiquement pas comparé à celui du **9,9'-SBF** (40%), il est tout de même deux fois moins élevé que son homologue le **2-Ph-SBF**. De même, **4-3Py-SBF** et **4-4Py-SBF** ont tous les deux un rendement quantique de 40%. Le rendement de **4-2Py-SBF** est deux fois moins élevé avec 17%. Une fois encore, le composé avec la pyrimidine montre un rendement quantique faible, **4-5Pm-SBF** à un rendement de 4%, toujours imputable à l'unité pyrimidine.

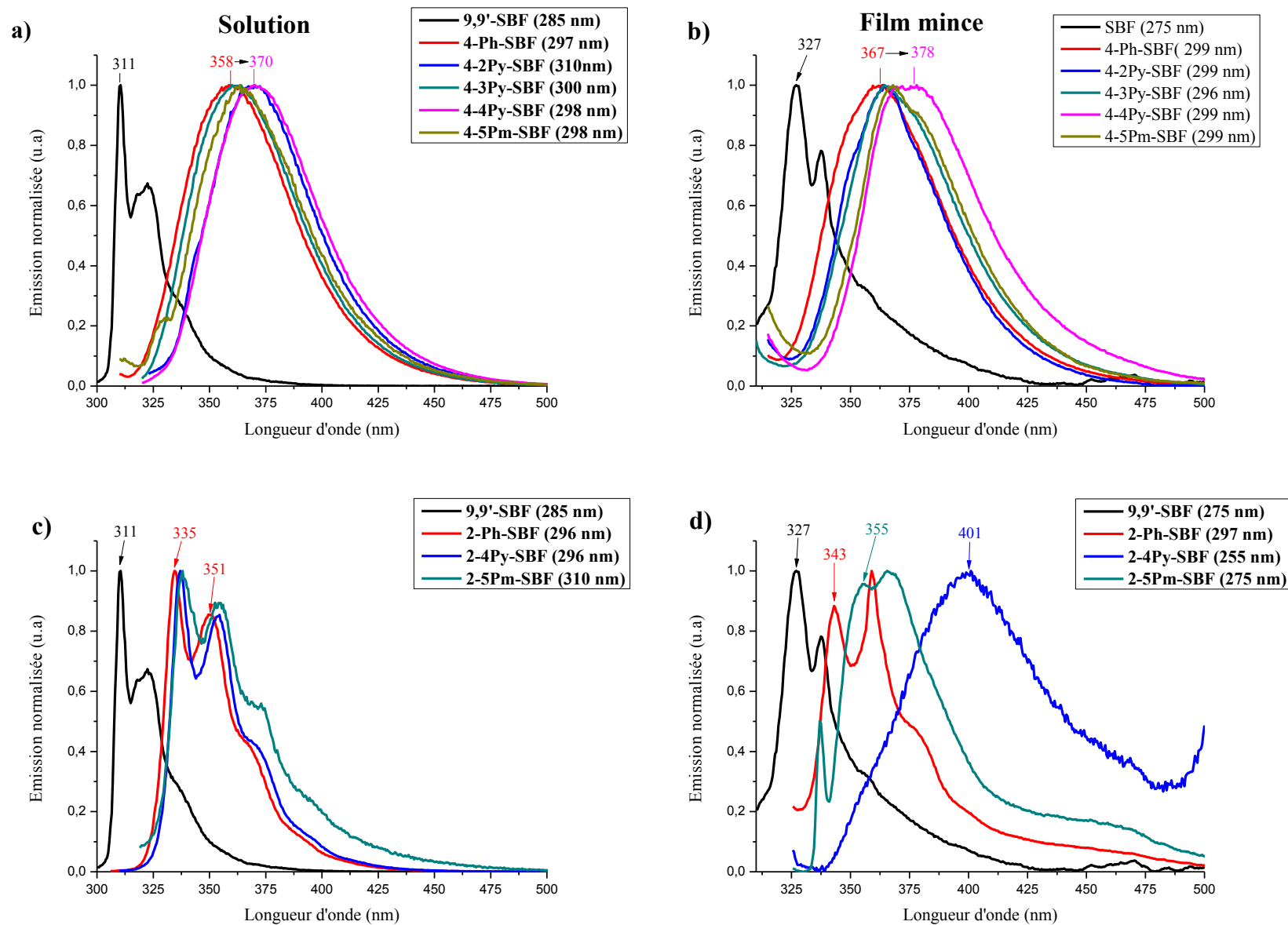


Figure 19 : Spectres d'émission en solution diluée dans le cyclohexane [10^{-5} M] (gauche) et en solide (droite) des dérivés de SBF

ii) A l'état solide

L'émission à l'état solide de l'ensemble des composés a été étudiée afin de mettre éventuellement en évidence des interactions intermoléculaires pouvant parasiter la couleur d'émission de l'OLED.

Pour les dérivés de 4-SBF (Figure 19 b), le spectre d'émission ne change pas de forme et reste déstructurée avec un faible déplacement bathochrome de 5 nm (385 cm^{-1}) pour **4-Ph-SBF**, de 4 nm (295 cm^{-1}) pour **4-2Py-SBF**, de 2 (151 cm^{-1}), 7 (515 cm^{-1}) et 7 nm (502 cm^{-1}) pour respectivement **4-3Py-SBF**, **4-4Py-SBF** et **4-5Pm-SBF** par rapport aux spectres en solution. Ainsi, pour ces composés les interactions intermoléculaires sont faibles, ce qui démontre l'intérêt des composés basés sur le **9,9'-SBF** dont la structure tridimensionnelle limite les interactions intermoléculaires à l'état solide.

Le comportement des dérivés 2-SBF est plus dépendant du substituant. Pour **2-Ph-SBF** (Figure 19 d), le spectre d'émission à l'état solide reste bien défini avec un faible déplacement bathochrome de 8 nm (696 cm^{-1}). Le spectre de **2-5Pm-SBF** perd lui en définition mais on observe cependant toujours les deux maxima et un déplacement bathochrome un peu plus important de 17 nm (1417 cm^{-1}). Le cas de **2-4Py-SBF** est surprenant car on perd totalement la structure du spectre qui devient plus large. De plus, le déplacement bathochrome est très élevé avec 88 nm (6144 cm^{-1}) d'écart entre l'émission en solution et à l'état solide. Cela indique pour **2-4Py-SBF** de très fortes interactions intermoléculaires à l'état solide. Il semblerait que ces fortes interactions soient responsables du déplacement bathochrome du maximum d'émission.

iii) Temps de vie : déclin de fluorescence

Les temps de vie de fluorescence ont été mesurés pour toutes les molécules avec l'aide du Dr Rémi Métivier à l'ENS Cachan. Pour toutes les molécules, les déclins sont mono-exponentiels, montrant une émission provenant d'un seul état émissif, en l'occurrence ici l'état S_1 et d'un seul émetteur. Le **9,9'-SBF** possède un temps de vie assez long de 4,6 ns.¹ La plupart des 4-SBF possèdent également un temps de vie assez long du même ordre de grandeur avec 4,2 ns pour **4-Ph-SBF**, 3,9 ns pour **4-2Py-SBF** et **4-3Py-SBF**, et 3,8 ns pour **4-4Py-SBF** (Figure 20). Le caractère singulier de la pyrimidine ressort encore avec **4-5Pm-SBF** qui possède un temps de vie très court de 0,6 ns.

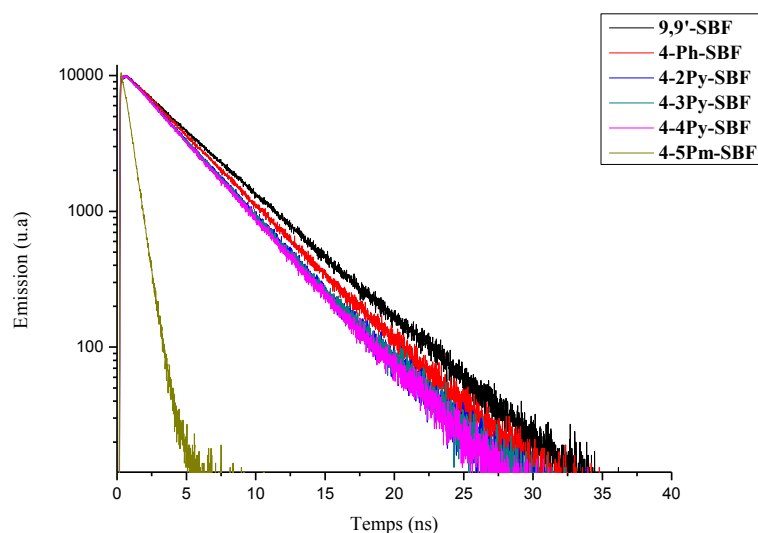


Figure 20 : Déclins de fluorescence des 4-SBF

Les temps de vie des 2-SBF sont beaucoup plus courts que celui du **9,9'-SBF** ou de leur homologue en 4-SBF. En effet, **2-Ph-SBF** possède un temps de vie de 1,6 ns soit 2,6 fois moins élevé que celui du **4-Ph-SBF** (Figure 21). Ce temps de vie est très similaire à celui du 2-phényl-fluorène (1,5 ns)¹⁶, indiquant que le fragment phényl-fluorène est le fragment émetteur dans **2-Ph-SBF**. Une tendance similaire est observée pour **2-4Py-SBF** qui a un temps de vie de 1,0 ns, soit 3,8 fois moins élevé que celui du **4-4Py-SBF**. Cette différence de temps de vie est à mettre en corrélation avec les fluorescences totalement différentes des dérivés 2-SBF et 4-SBF. La singularité des pyrimidines est encore visible avec **2-5Pm-SBF** qui possède un temps de vie très court de 0,4 ns.

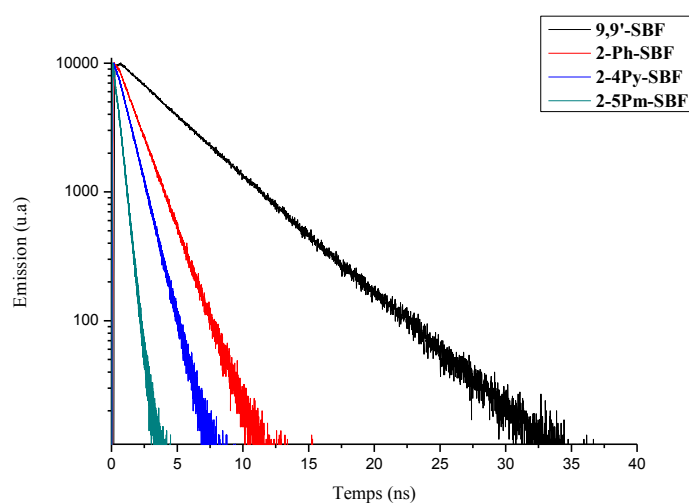


Figure 21 : Déclins de fluorescence des 2-SBF

iv) Mesure de l'énergie l'état triplet

Pour mesurer l'énergie de l'état triplet, des mesures à basse température ont été effectuées avec l'aide du Dr Rémi Métivier à l'ENS Cachan (UMR 8531 CNRS). Pour mesurer les spectres à 77K, le choix du solvant est très important car celui-ci doit rester transparent à basse température. Le 2-méthyl-THF possède cette propriété intéressante, à 77K ce solvant est toujours transparent et est solidifié sous la forme d'un gel uniforme. Nous avons donc préparé des solutions diluées dans le 2-méthyl-THF, une fois refroidies à 77K, la phosphorescence des solutions peut être observée à plus haute longueur d'onde que leur fluorescence. L'énergie de l'état triplet (E_T) est mesuré grâce au premier pic de phosphorescence. On peut noter que les spectres à 77K peuvent aussi être mesurés dans un mélange 1:1 de 2-méthylpentane/méthylcyclohexane ; mais ce mélange a le défaut de se fracturer une fois solidifié à 77K, induisant de nombreux pics parasites *via* des réflexions/réfractions au niveau des failles.

Les spectres de phosphorescence montrent que les dérivés 4-SBF possèdent, comme leur émission de fluorescence, un spectre déstructuré (Figure 22) ; ils ont également leur première transition de phosphorescence assez proche l'une des autres. Cette première transition se situe à 447 nm soit un E_T de 2,77 eV pour **4-Ph-SBF** ; à 452 nm soit un E_T de 2,74 eV pour **4-2Py-SBF** ; à 448 nm soit un E_T de 2,76 eV pour **4-3Py-SBF** ; à 453 nm soit un E_T de 2,73 eV pour **4-4Py-SBF** et enfin à 450 nm soit un E_T de 2,75 eV pour **4-5Pm-SBF**. Ainsi, l' E_T des 4-SBF est faiblement diminué comparé à l' E_T du **SBF** (2.87 eV). Les calculs de DFT pour l'état triplet sont bien en accord avec les résultats expérimentaux puisque l'on trouve des E_T théoriques de 2,82 eV pour **4-Ph-SBF**, 2,75 eV pour **4-2Py-SBF**, 2,81 eV pour **4-3Py-SBF**, 2,79 eV pour **4-4Py-SBF** et 2,80 eV pour **4-5Pm-SBF**. On a effectivement une diminution minimale de 0,1 eV et maximale de 0,14 eV ; montrant que la substitution en position 4 du SBF est une idée judicieuse pour conserver un haut E_T . En effet l'état triplet des dérivés 4-SBF est toujours largement supérieur à celui du dopant bleu-clair utilisé classiquement dans les PhOLEDs : le Flrpic qui a un niveau d'énergie de l' E_T de 2,64 eV.¹⁷ Les dérivés 4-SBF sont donc parfaitement adaptés pour une utilisation comme matériaux hôtes pour le Flrpic en PhOLEDs bleues (Voir partie IV).

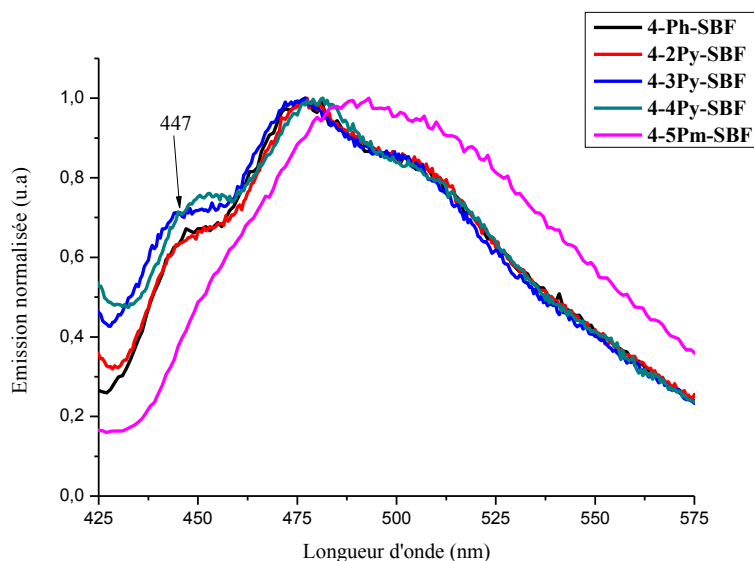


Figure 22 : Spectres d'émissions à 77K du **4-Ph-SBF**, **4-2Py-SBF**, **4-3Py-SBF**, **4-4Py-SBF** et **4-5Pm-SBF** : contribution de phosphorescence

Les spectres de phosphorescence des 2-SBF sont plus déstructurés que leurs spectres de fluorescence (Figure 23). Ils possèdent également une première transition de phosphorescence très proche les uns des autres. Pour **2-Ph-SBF**, celle-ci est à 484 nm soit un E_T de 2,56 eV ; pour **2-4Py-SBF** et **2-5Pm-SBF** elle est mesurée à 480 nm, soit un E_T de 2,58 eV. Ici encore les calculs de DFT sont bien précis pour l'évaluation de l'état triplet des composés, puisque l' E_T déterminé par les calculs théoriques est de 2,62 eV pour **2-Ph-SBF** et **2-4-Py-SBF**, et de 2,63 eV pour **2-5Pm-SBF**. L'état triplet est donc fortement abaissé comparé au **SBF** (2,87 eV) avec une diminution minimale de 0,29 eV et maximale de 0,31 eV. L'énergie de l'état triplet de ces molécules est donc trop faible pour être compatible avec celle du dopant bleu FIrpic (E_T : 2,64 eV)¹⁷ ; mais reste parfaitement compatible avec celle du dopant vert Ir(ppy)₃ qui possède un E_T de (2,40 eV).¹⁸. En outre, même si cela n'apparaît pas clairement ici, l'émission de phosphorescence du **2-Ph-SBF** est extrêmement faible et a rendu la mesure du niveau de l' E_T très délicate. Son rendement quantique très élevé de 87% est la principale raison de cette difficulté. En effet un rendement quantique de 87% n'autorise que 13 % de croisement intersystème (CIS) entre le niveau S_1 et T_1 de **2-Ph-SBF**. Sachant qu'il peut y avoir une conversion non radiative également à partir du niveau T_1 , ces observations expliquent les très faibles contributions de phosphorescence du **2-Ph-SBF**.

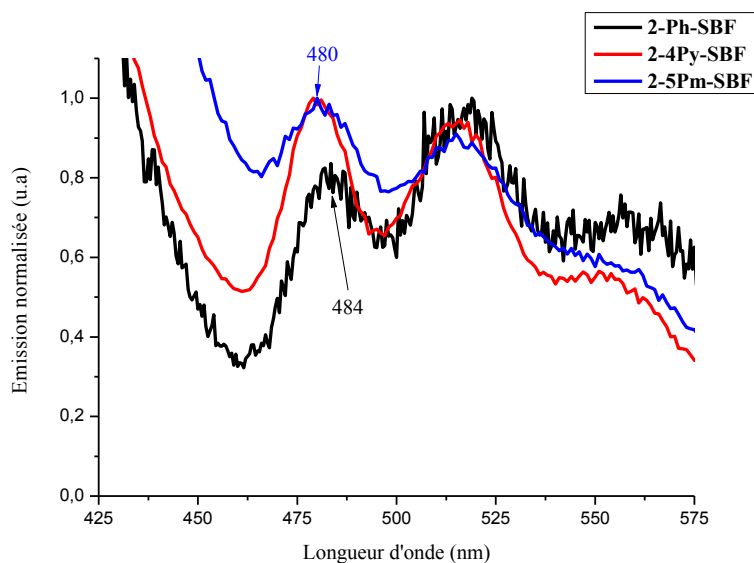


Figure 23 : Spectres d'émissions à 77K du **2-Ph-SBF**, **2-4Py-SBF** et **2-5Pm-SBF**: contribution de phosphorescence

Les propriétés d'émissions sont résumées dans le Tableau 3. L'étude des propriétés d'émission a permis de montrer la grande différence entre les positions 2 et 4 du SBF. Les 2-SBF possèdent des propriétés classiques d'émission avec des spectres bien définis et décalés vers le rouge par rapport au **9,9'-SBF** à cause de l'aplanissement à l'état excité et de l'extension de conjugaison. Cela se traduit également par un fort abaissement de l' E_T pour les 2-SBF à cause de l'extension de conjugaison. Au contraire, les 4-SBF ont des spectres non structurés et fortement décalés, cette fois-ci non pas à cause de la planarisation impossible à l'état excité ; mais par un autre phénomène qui reste à comprendre. En revers des propriétés de fluorescence, l'état triplet des 4-SBF est légèrement abaissé de 0,1 eV environ, par rapport à celui du **9,9'-SBF**. Cela permet aux dérivés 4-SBF d'être utilisés comme matériau hôte en PhOLED bleue avec le dopant FIrpic (E_T : 2,64 eV), ce qui n'est pas le cas des 2-SBF dont l' E_T est trop faible.

De cette étude, nous pouvons déjà faire une hypothèse sur le phénomène d'émission des dérivés 4-SBF. En effet, par rapport aux dérivés 2-SBF, les 4-SBF possèdent une fluorescence large, déstructurée, fortement décalée vers le rouge, un temps de vie plus long et un rendement quantique plus faible ; tous ces éléments pointent vers une hypothèse quant à une émission de type excimérique. Un excimère est l'interaction de deux atomes ou molécules, l'une étant à l'état excité et l'autre à l'état fondamental ¹⁹. C'est ce que nous tâcherons de montrer dans le chapitre suivant à travers une étude complète des propriétés d'émission, couplée à une étude théorique et structurale.

Tableau 3 : Résumé des propriétés d'émissions des six molécules acceptrices et des trois molécules modèles **9,9'-SBF**, **4-Ph-SBF** et **2-Ph-SBF**

	λ_{em} (nm) ^a	λ_{em} (nm) ^b	Φ (%) ^a	E_T (eV) ^c	τ (ns) [λ_{em} (nm)] ^a
9,9'-SBF	310, 323	326	40	2,87	4,60 [320]
4-Ph-SBF	358	363	42	2,77	4,20 [365]
4-2Py-SBF	370	366	17	2,74	3,88 [365]
4-3Py-SBF	363	365	40	2,76	3,89 [365]
4-4Py-SBF	370	377	40	2,73	3,80 [370]
4-5Pm-SBF	365	372	4	2,75	0,61 [365]
2-Ph-SBF	335, 351	343, 359	87	2,56	1,56
2-4Py-SBF	337, 354	425	55	2,58	1,00 [360]
2-5Pm-SBF	338, 355	355, 366	2	2,58	0,44

a : dans le cyclohexane, **b** : en film mince, **c** : dans le 2-méthyl-THF

c) Solvatochromisme

Les molécules bipolaires sont par définition des molécules contenant au moins un fragment riche en électrons et un fragment pauvre en électrons. Ce sont donc des molécules polaires à l'état fondamental, le barycentre des charges négatives étant du côté riche en électrons et inversement pour les charges positives. De plus si l'on considère le transfert électronique de plus basse énergie comme le saut d'un électron de la HOMO à la LUMO, l'état excité est doublement chargé avec la présence d'un trou dans la HOMO et un électron dans la LUMO, et il est donc très polaire.

Le solvatochromisme représente l'ensemble des phénomènes liés aux changements des propriétés photophysiques, en fonction des interactions dipôle-dipôle entre la molécule étudiée et différents solvants. D'une manière générale ces interactions vont permettre de stabiliser ces états polaires par augmentation de la polarité du solvant.²⁰

Dans le cas de la spectroscopie d'absorption, pour des transitions $\pi-\pi^*$, les propriétés regardées sont celles de l'état fondamental (S_0) celui-ci étant plus ou moins stabilisé par interaction avec le solvant.²¹ L'état excité ne change pas car l'ordre de grandeur de l'absorption d'un photon est de 10^{-15} s. Cette durée est donc beaucoup trop courte pour permettre aux réarrangements nucléaires de réduire l'énergie de l'état excité (S^*). On aura donc une augmentation globale du gap S_0-S^* , par stabilisation de l'état S_0 . Donc, par augmentation de la polarité du solvant on aura un décalage hypsochrome de l'absorption. Il faut cependant noter que les états fondamentaux (S_0) sont souvent peu polarisés même dans les molécules bipolaires et que ces variations restent minimales.

Dans le cas de la spectroscopie d'émission, pour des transitions $\pi-\pi^*$, la molécule excitée relaxe avant d'émettre ce qui laisse le temps aux molécules de solvant de s'organiser pour stabiliser cet état doublement chargé, on parle alors de sphère de solvation.²⁰⁻²² En plus du déplacement de Stokes qui représente la différence d'énergie entre l'absorption et l'émission due aux relaxations vibroniques, il y a une nouvelle perte d'énergie par interaction avec le solvant. Ainsi le niveau de l'état émissif (S_1) diminue sans que le S_0 ne bouge, on a donc une diminution du gap et un décalage bathochrome de l'émission.

Une des manières de caractériser ce phénomène est d'estimer la variation du moment dipolaire entre S_0 et S_1 , et ceci peut être réalisé par le formalisme de Lippert-Mataga-Ooshika²³ en utilisant la formule suivante :

$$\Delta\nu = \frac{2(\Delta\mu)^2}{r^3hc} \Delta f + C \quad \text{avec} \quad \Delta f = \left(\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \right)$$

" $\Delta\nu$ " (cm^{-1}) étant le déplacement de Stokes, " $\Delta\mu$ " (D) la variation de moment dipolaire entre S_0 et S_1 , " r " (cm) le rayon de la sphère de solvation de la molécule déterminé grâce à la structure cristallographique, " h " la constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-27} \text{erg.s}^{-1}$), " c " la célérité ($2,998 \cdot 10^{10} \text{cm.s}^{-1}$) " Δf " la polarisabilité d'orientation du solvant déterminée à partir sa constante diélectrique " ε " et son indice de réfraction " n ", puis enfin C une constante.

D'une façon pratique plusieurs couples $\Delta\nu/\Delta f$ seront mesurés *via* des mesures dans différents solvants de polarités différentes (Cyclohexane, Toluène, Chloroforme, Acétate d'éthyle, Acétonitrile), puis une courbe de tendance de type affine sera tracée pour correspondre aux mieux aux points mesurés. Et *via* la pente de cette courbe il sera possible d'estimer " $\Delta\mu$ ":

$$\Delta\mu = \sqrt{\frac{r^3hc \cdot \text{pente}}{2}}$$

Ensuite le moment dipolaire de l'état excité μ^* peut être obtenu grâce à μ le moment dipolaire de l'état fondamental obtenu par DFT.

Il faut noter que ces mesures et calculs font partie de la caractérisation des propriétés de la molécule, et qu'elles sont faites uniquement de façon indicative afin de comparer les molécules entre elles. L'étude solvatochromique permet de caractériser les interactions dipôle-dipôle entre une molécule et différents solvants qui l'entourent. L'augmentation de la polarité du solvant permet ainsi de stabiliser les états à transfert de charge. Le formalisme de Lippert-Mataga permet ensuite d'évaluer la variation du moment dipolaire entre l'état

fondamental et l'état excité de la molécule. Ici, nous n'avons qu'un fragment accepteur, on ne s'attend donc pas à une forte variation du moment dipolaire. C'est pourquoi nous n'évoquerons que brièvement cette étude solvatochromique sur ces composés, plus de détails sont fournis dans le chapitre 4 avec l'étude des molécules bipolaires (Design D-Spiro-A). En effet comme on peut le voir dans les spectres d'émissions (Figure 24 droite), le décalage bathochrome entre le cyclohexane (le moins polaire) et l'acétonitrile (le plus polaire) n'est que de 27 nm (2201 cm^{-1}) dans **2-4Py-SBF**. Cet effet est encore moindre avec les autres molécules (Tableau 4).

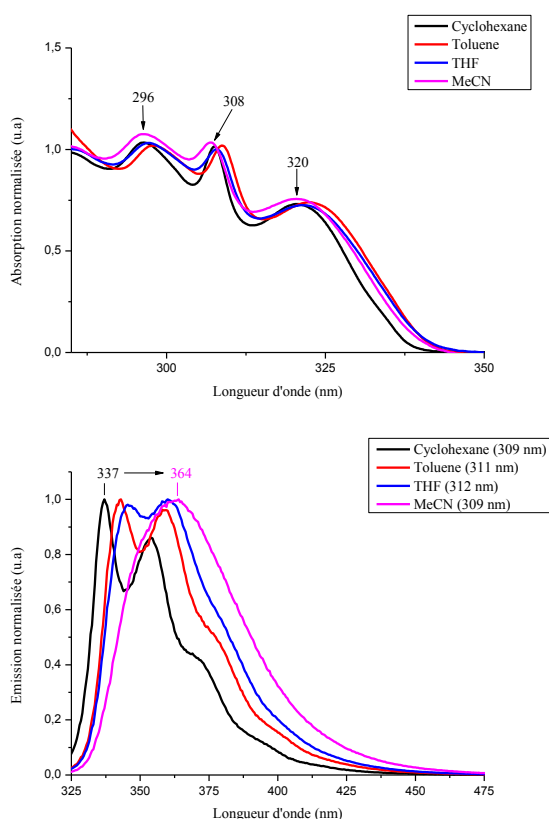


Figure 24 : Spectres d'absorption (gauche) et d'émission (droite) de **2-4Py-SBF** dans divers solvants

Le Tableau 4 résume les propriétés de solvatochromisme de chaque molécule, et comme on peut le voir, la variation de moment dipolaire ($\Delta\mu$) reste faible pour chaque composé. On note que pour les dérivés 4-SBF, $\Delta\mu$ varie peu suivant la molécule (de 8,6 à 11,0 D). En revanche pour les composés 2-SBF la tendance est toute autre, le moment dipolaire est multiplié par trois entre **2-Ph-SBF** (5,0 D) et **2-4Py-SBF** (18,9 D) ; montrant l'intérêt d'introduire un groupement accepteur. Ainsi, l'incorporation d'un groupement donneur sur **2-4Py-SBF** permettrait d'augmenter encore plus cette variation du moment dipolaire, et amener un caractère bipolaire à la molécule.

Tableau 4 : Propriétés de solvatochromisme

	$\lambda_{\text{abs}} \text{ (nm)} / \lambda_{\text{em}} \text{ (m)} [\lambda_{\text{exc}} \text{ (nm)}]$					$\Delta\mu/\mu^*$
	Cyclohexane	Toluene	THF	DCM	MeCN	
4-Ph-SBF	309 / 358 [297]	310 / 360 [297]	309 / 363 [297]	309 / 364 [297]	308 / 363 [297]	8,6 / 8,8
4-2Py-SBF	309 / 370 [310]	310 / 374 [310]	309 / 377 [310]	309 / 380 [310]	308 / 377 [310]	9,4 / 11,5
4-3Py-SBF	308 / 363 [310]	310 / 367 [312]	309 / 367 [310]	308 / 370 [310]	308 / 369 [310]	7,9 / 10,3
4-4Py-SBF	308 / 370 [309]	309 / 377 [311]	309 / 380 [309]	308 / 384 [309]	308 / 385 [309]	11,0 / 13,7
4-5Pm-SBF	308 / 367 [309]	309 / 372 [309]	308 / 372 [309]	308 / 378 [309]	307 / 377 [309]	10,0 / 13,1
2-Ph-SBF	319 / 334 [309]	321 / 338 [309]	319 / 337 [309]	320 / 338 [309]	319 / 336 [309]	5,0 / 5,1
2-4Py-SBF	321 / 337 [309]	323 / 343 [311]	321 / 360 [312]	-	320 / 364 [309]	18,9 / 22,1
2-5Pm-SBF	320 / 338 [320]	321 / 343 [309]	320 / 358 [320]	321 / 361 [320]	319 / 361 [320]	16,9 / 20,4

d) Etude des propriétés électrochimiques

A l'aide de la voltampérométrie cyclique (CV), il est possible d'étudier les différents processus d'oxydation et/ou de réduction des espèces en solution. A partir des CVs, on peut déterminer les potentiels de seuil (E_{onset}) d'oxydation et/ou de réduction qui peuvent être convertis en énergie des orbitales HOMO et/ou LUMO des molécules, grâce au formalisme de Jenekhe²⁴ :

$$LUMO \text{ (eV)} = -[E_{\text{onset}}^{\text{réd}} (\text{vs ECS}) + 4,4]$$

$$HOMO \text{ (eV)} = -[E_{\text{onset}}^{\text{ox}} (\text{vs ECS}) + 4,4]$$

Le potentiel de réduction correspond au potentiel nécessaire pour ajouter un électron à la molécule, cette énergie se rapproche de l'affinité électronique et par conséquent du niveau de la LUMO. A l'inverse, le potentiel d'oxydation est le potentiel nécessaire pour ôter un électron à la molécule, qui est proche de l'énergie d'ionisation et informe donc sur le niveau de la HOMO. Ces mesures sont réalisées à 100 mV.s⁻¹ dans le dichlorométhane pour l'oxydation et la réduction, en présence d'un sel de fond (Bu₄N.PF₆, 0,2 M) ajouté pour rendre le milieu électrolytique conducteur. Les valeurs des potentiels sont toujours recalculées par rapport à l'ECS (électrode au calomel saturé), par ajout de ferrocène dans la solution d'étude. En effet, le ferrocène, dont le potentiel d'oxydation est de 0,405 V par rapport à l'ECS, est une bonne sonde électrochimique.

Sur les voltammogrammes, on s'intéressera principalement aux potentiels de pic (E) ainsi qu'aux potentiels de début de vague (E_{onset}) déterminée d'une manière similaire au gap optique par le tracé d'une tangente sur la première vague d'oxydation/réduction.

Le prélude à l'étude de nos composés passe encore une fois par l'étude électrochimique du composé modèle **9,9'-SBF** (Figure 25). Le voltammogramme du **9,9'-SBF** présente deux vagues d'oxydations irréversibles à 1,69 et 1,88 V. Lors de l'oxydation, un processus d'électropolymérisation est observée au cours des cycles récurrents conduisant à l'apparition d'un nouveau système rédox centré à 1,33V. Ce phénomène est souvent observé lors de l'oxydation de molécules aromatiques telles que le fluorène, thiophène, pyrrole etc. Le potentiel seuil d'oxydation (1,50V) conduit à un niveau pour la HOMO calculé à -5,94 eV. La réduction du SBF n'est pas visible directement dans le dichlorométhane, on peut mesurer cependant un potentiel de seuil de réduction à -2,51 V ; ce qui nous donne un niveau de la LUMO de -1,89 eV. Le **9,9'-SBF** possède donc un gap électrochimique de 4,05 eV, en accord avec le gap optique déterminé à (3,97 eV).

Le comportement électrochimique de **4-Ph-SBF** est similaire à celui du **9,9'-SBF** (Figure 25 a). En oxydation, deux vagues successives et irréversibles sont observées à 1,68 V et 1,88 V comme pour le **9,9'-SBF**. Le potentiel d'oxydation de seuil est de 1,55 V, soit une HOMO mesurée à -5,95 eV, identique à celle du **9,9'-SBF**. Ainsi, la rupture de conjugaison induite par la substitution *ortho* du 4-SBF est aussi clairement observée en électrochimie. L'électropolymérisation est également observée pour **4-Ph-SBF**, ici la substitution ne gêne pas ce processus. En effet, l'électropolymérisation du fluorène se fait sur les positions de substitution électrophile aromatique, c'est-à-dire les positions 2 et 7 du fluorène. L'introduction du phényle en position 4 du SBF ne peut empêcher ce phénomène. Concernant la réduction de **4-Ph-SBF**, on ne l'observe pas directement, on mesure cependant le potentiel de réduction de seuil à -2,45 V, donnant un niveau de LUMO de -1,95V. La légère extension de la conjugaison diminue légèrement le niveau de la LUMO par rapport à celui du **9,9'-SBF**, mais cette diminution est très minime pour le **4-Ph-SBF** indiquant clairement que la position *ortho* permet de fortement limiter la conjugaison. Le gap électrochimique diminue à 4,00 eV soit légèrement plus faible que celui du **9,9'-SBF** (4,05 eV) grâce à l'abaissement de la LUMO. Le gap optique apparait cependant beaucoup plus contracté (3,82 eV), car lors de la transition optique on a montré que des conformères plus conjugués étaient observés, cela explique la différence entre le gap optique et le gap électrochimique.

Pour les dérivés pyridine et pyrimidine, le comportement est similaire à celui des molécules précédentes (Figure 25 b-d et Figure 26). On observe deux vagues d'oxydations irréversibles et un processus d'électropolymérisation pour chaque composé. Les potentiels de seuils d'oxydation conduisent à un niveau de la HOMO de -5,88 eV pour **4-2Py-SBF**, -5,90 eV pour **4-3Py-SBF**, -5,88 eV pour **4-4Py-SBF** et de -5,97 eV pour **4-5Pm-SBF**. Comme pour le **4-Ph-SBF**, le substituant a peu d'influence sur le niveau de la HOMO, grâce à la position de substitution 4. La réduction des molécules n'est toujours pas observée, mais le potentiel de seuil de réduction nous permet de mesurer le niveau de la LUMO qui est de -2,12 eV pour **4-2Py-SBF**, -2,01 eV pour **4-3Py-SBF**, -2,11 eV pour **4-4Py-SBF** et de -2,23 eV pour **4-5Pm-SBF**. Ainsi, le niveau de la LUMO est abaissé de 0,12 à 0,23 eV suivant la position de substitution de la pyridine, et jusqu'à 0,34 eV avec l'unité pyrimidine. Ce fort abaissement du niveau de la LUMO est dû aux caractères électrodéficients des unités pyridines et pyrimidine, ce qui permet de réduire le gap électrochimique de **4-2Py-SBF** (3,76 eV), **4-3Py-SBF** (3,89 eV), **4-4Py-SBF** (3,77 eV) et **4-5Pm-SBF** (3,74 eV) par rapport à celui du **9,9'-SBF** (4,05 eV). De la même manière, on note que le gap optique est plus contraint que le gap électrochimique dû à la présence de conformères plus conjugués lors de la transition optique.

Tableau 5 : Résumé des propriétés électrochimiques des six molécules acceptrices et des trois molécules modèles **9,9'-SBF**, **4-Ph-SBF** et **2-Ph-SBF**

	E _{onset} ox (V)	HOMO (eV)	E _{onset} réd (V)	LUMO (eV)	Gap _{Elec} (eV)	Gap _{opt} (eV)
9,9'-SBF	1,54	-5,94	-2,51	-1,89	4,05	3,97
4-Ph-SBF	1,55	-5,95	-2,45	-1,95	4,00	3,82
4-2Py-SBF	1,48	-5,88	-2,28	-2,12	3,76	3,80
4-3Py-SBF	1,50	-5,90	-2,39	-2,01	3,89	3,81
4-4Py-SBF	1,48	-5,88	-2,29	-2,11	3,77	3,75
4-5Pm-SBF	1,57	-5,97	-2,17	-2,23	3,74	3,72
2-Ph-SBF	1,48	-5,88	-2,30	-2,10	3,78	3,70
2-4Py-SBF	1,61	-6,01	-2,10	-2,30	3,71	3,70
2-5Pm-SBF	1,56	-5,96	-2,10	-2,30	3,66	3,66

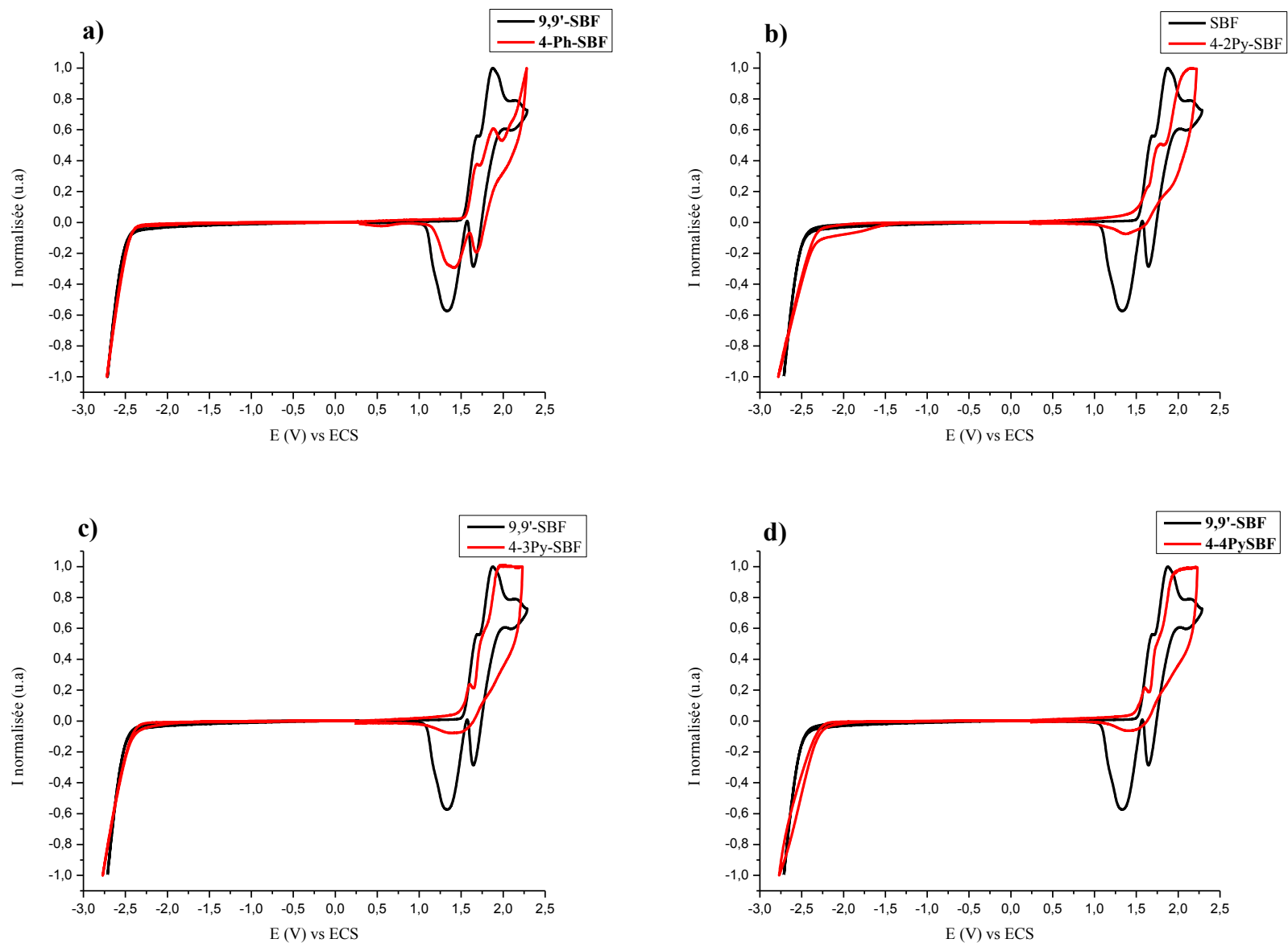


Figure 25 : Voltamogrammes de réduction et d'oxydation dans le CH_2Cl_2 (Bu_4NPF_6 0,2 M), des composés 4-SBF et du **9,9'-SBF** (5.10^{-3}M), électrode de travail: disque de platine de 1mm de diamètre, vitesse de balayage à 100 mV/s

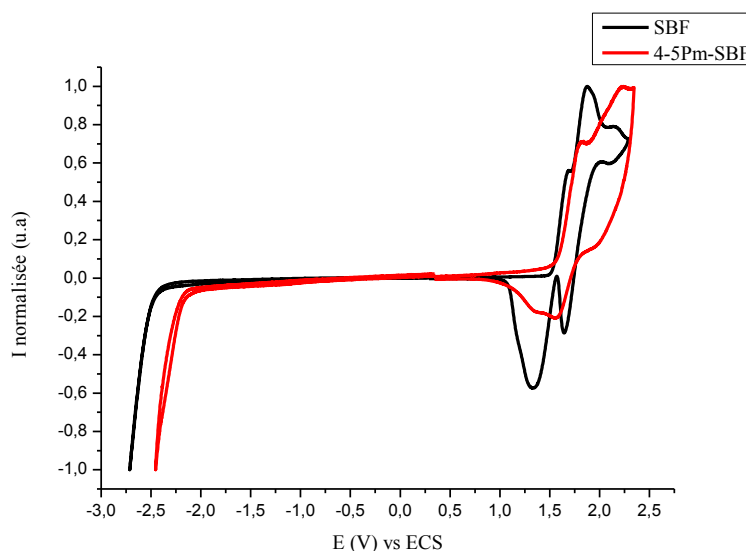


Figure 26 : Voltamogrammes de réduction et d'oxydation dans le CH_2Cl_2 (Bu_4NPF_6 0,2 M), du **9,9'-SBF** et du **4-5Pm-SBF** ($5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), électrode de travail: disque de platine de 1mm de diamètre, vitesse de balayage à 100 mV/s

Concernant les 2-SBF, le **2-Ph-SBF** présente deux vagues d'oxydations irréversibles à 1,60 V et 1,94 V ; le potentiel de seuil d'oxydation est mesuré à 1,48 V (Figure 27 a). On observe un processus d'électropolymérisation intense. La HOMO est calculée à -5,88 eV soit supérieure à celle du **9,9'-SBF** grâce à l'extension de conjugaison *via* la position *para*. Pour la réduction du **2-Ph-SBF**, on observe seulement un potentiel seuil de réduction qui est mesuré à -2,30 V, soit une LUMO à -2,10 eV. Ainsi, la position 2 abaisse le niveau de la LUMO de 0,15 eV (-1,95 eV) par rapport au dérivé substitué en position 4 (**4-Ph-SBF**). On observe ainsi directement l'extension de la conjugaison (fragment phényl-fluorène) à travers la position 2, alors que cette extension n'avait pas été observée à travers la position 4. On obtient un gap électrochimique de 3,78 eV, en bon accord avec le gap optique obtenu à partir des spectres UV-visible (3,70 eV). Le bon accord entre le gap optique et le gap électrochimique permet de confirmer nos hypothèses sur la différence observée entre le gap optique et électrochimique pour les dérivés 4-SBF.

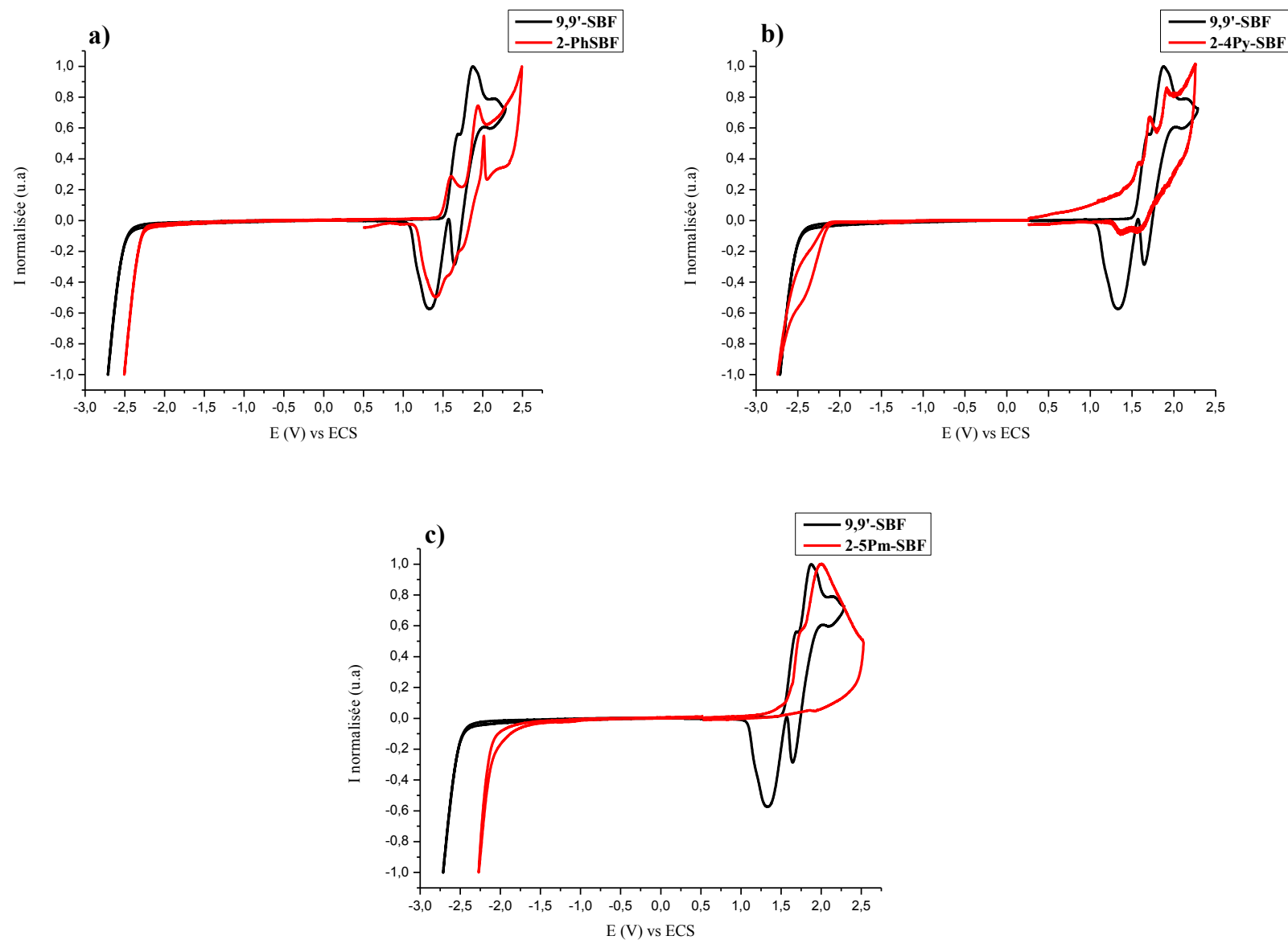


Figure 27 : Voltamogrammes de réduction et d'oxydation dans le CH_2Cl_2 (Bu_4NPF_6 0,2 M), des composés 2-SBF et du **9,9'-SBF** (5.10^{-3}M), électrode de travail: disque de platine de 1mm de diamètre, vitesse de balayage à 100 mV/s

2-4Py-SBF présente trois vagues d'oxydations irréversibles et **2-5Pm-SBF** en présente deux (Figure 27 b et c), les potentiels de seuils d'oxydation conduisent à un niveau de HOMO de -6,01 eV pour **2-4Py-SBF** et -5,96 eV pour **2-5Pm-SBF**. Ici encore, les substituants influent peu sur le niveau de la HOMO. Comme leurs prédécesseurs, la réduction des **2-4Py-SBF** et **2-5Pm-SBF** n'est pas observable, on peut mesurer le niveau de la LUMO à l'aide du potentiel de seuil de réduction qui conduit à un niveau de -2,30 eV pour les deux composés. Ainsi le niveau de la LUMO est abaissée de 0,41 eV par rapport à celui du **SBF**, grâce à l'électrodéficié de l'unité pyridine et de l'unité pyrimidine couplée à l'extension de la conjugaison apportée par la position 2. Le gap électrochimique est plus contraint pour le **2-4Py-SBF** (3,71 eV) et le **2-5Pm-SBF** (3,66 eV) que celui du **9,9'-SBF** (4,05 eV), grâce au fort abaissement du niveau de la LUMO.

Pour une plus grande clarté, les niveaux HOMO/LUMO et le gap électrochimique des différents molécules étudiées dans cette partie ont été compilées dans la Figure 28, avec ceux du **9,9'-SBF**.

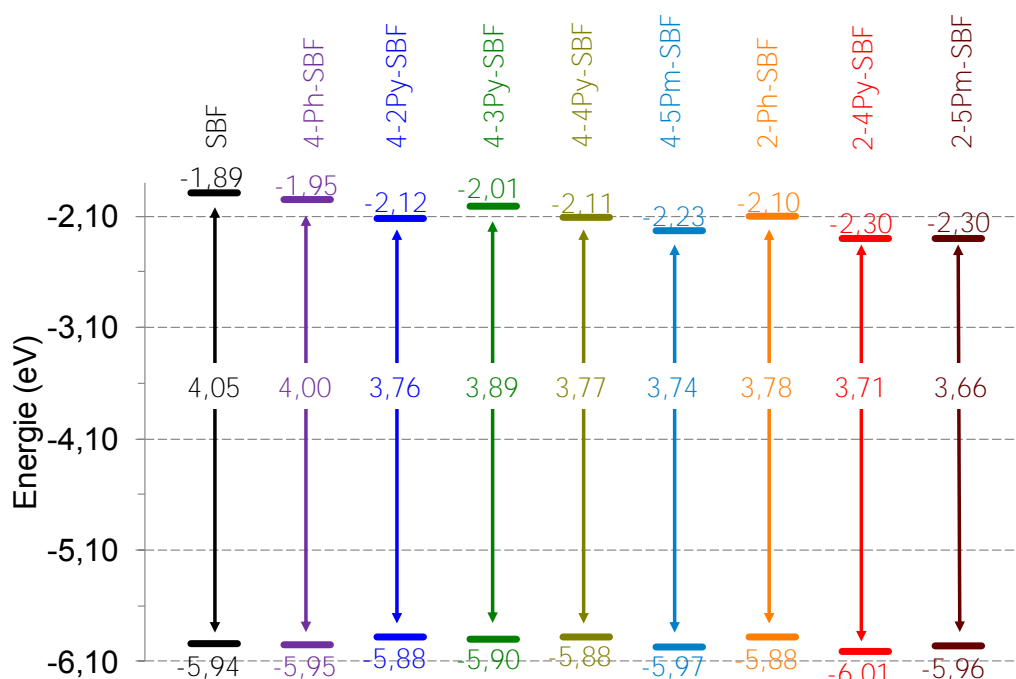


Figure 28 : Représentation des niveaux d'énergie HOMO et LUMO, déterminés par électrochimie

On peut tirer de cette représentation plusieurs observations globales :

- Les pyridines et pyrimidines permettent d'abaisser le niveau de la LUMO des dérivés 2-SBF et 4-SBF grâce à leur caractère accepteur.

- La position 4 du SBF permet une rupture efficace de la conjugaison entre le substituant et le fluorène.
- A contrario, la position 2 du SBF amène une conjugaison efficace entre le substituant et le fluorène.
- Le niveau de la HOMO est peu impacté par le substituant avec un écart de 0,13 eV entre la HOMO la plus basse et la plus haute.
- Le niveau de la LUMO est lui fortement impacté par le substituant avec un écart de 0,39 eV entre la LUMO la plus basse et la plus haute.
- Il y a une cohérence des gaps optiques avec les gaps électrochimiques pour les dérivés 2-SBF mais pas pour les dérivés 4-SBF.

e) Structures cristallographiques

Les structures des molécules **4-Ph-SBF**, **4-4Py-SBF**, **2-Ph-SBF**, **2-4Py-SBF** et **2-5Pm-SBF** ont été confirmées par diffraction au rayon X sur monocristaux (Figure 29 et Figure 30). Les monocristaux ont été obtenus par croissance à partir d'une solution de dichlorométhane/méthanol ou dichlorométhane pur, par évaporation lente des solvants. Les structures cristallographiques ont été résolues par le Dr. Oliver Jeannin, Ingénieur d'Etude permanent de notre équipe MaCSE. Comme nous allons le voir, les structures cristallines nous informent sur les interactions à l'état solide et les différentes conformations adoptées par les molécules. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté, les atomes de carbone sont représentés en gris et les atomes d'azote en bleu.

4-Ph-SBF cristallise dans un système triclinique P-1 et deux molécules indépendantes sont présentes dans la maille. **4-4Py-SBF** lui cristallise dans un système monoclinique P21/c avec cette fois une seule molécule dans la maille. Pour les composés dérivés du 2-SBF, **2-Ph-SBF** cristallise comme **4-Ph-SBF** dans un système triclinique P-1 et deux molécules indépendantes sont également présentes dans la maille. De même **2-4Py-SBF** cristallise dans un système monoclinique P21/c avec deux molécules indépendantes dans la maille. Pour **2-5Pm-SBF**, il cristallise lui dans un système orthorhombique avec une molécule présente ainsi qu'une de méthanol dans la maille (Figure 29 et Figure 30).

A partir de ces structures, on peut définir plusieurs grandeurs caractéristiques importantes :

- La **déformation du fluorène non substitué** et la **déformation du fluorène substitué** afin d'observer l'impact de la substitution sur la planarité des fluorènes. Cette déformation est caractérisée par l'angle mesuré entre les deux phényles de chaque fluorène.
- **l'orthogonalité du SBF**, c'est-à-dire l'angle « *spiro* » mesuré entre les deux plans des unités cyclopentadiènes des deux fluorènes.
- Le **rayon de la molécule**, distance qui sépare le carbone *spiro* de l'atome (hors hydrogène) le plus éloigné.
- Et enfin, l'**angle dièdre** entre l'aryle substituant et le phényle substitué du fluorène.

Ces mesures vont nous permettre d'étudier finement l'impact de la substitution sur le fragment SBF et si possible, de relier ces grandeurs aux propriétés observées auparavant.

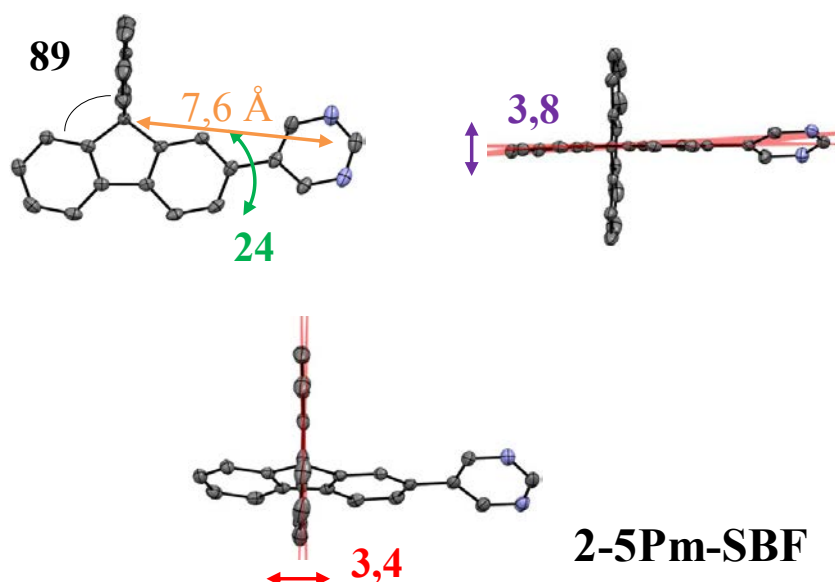


Figure 29 : Structure cristallographique du **2-5Pm-SBF** en ellipsoïde (50% de probabilité)

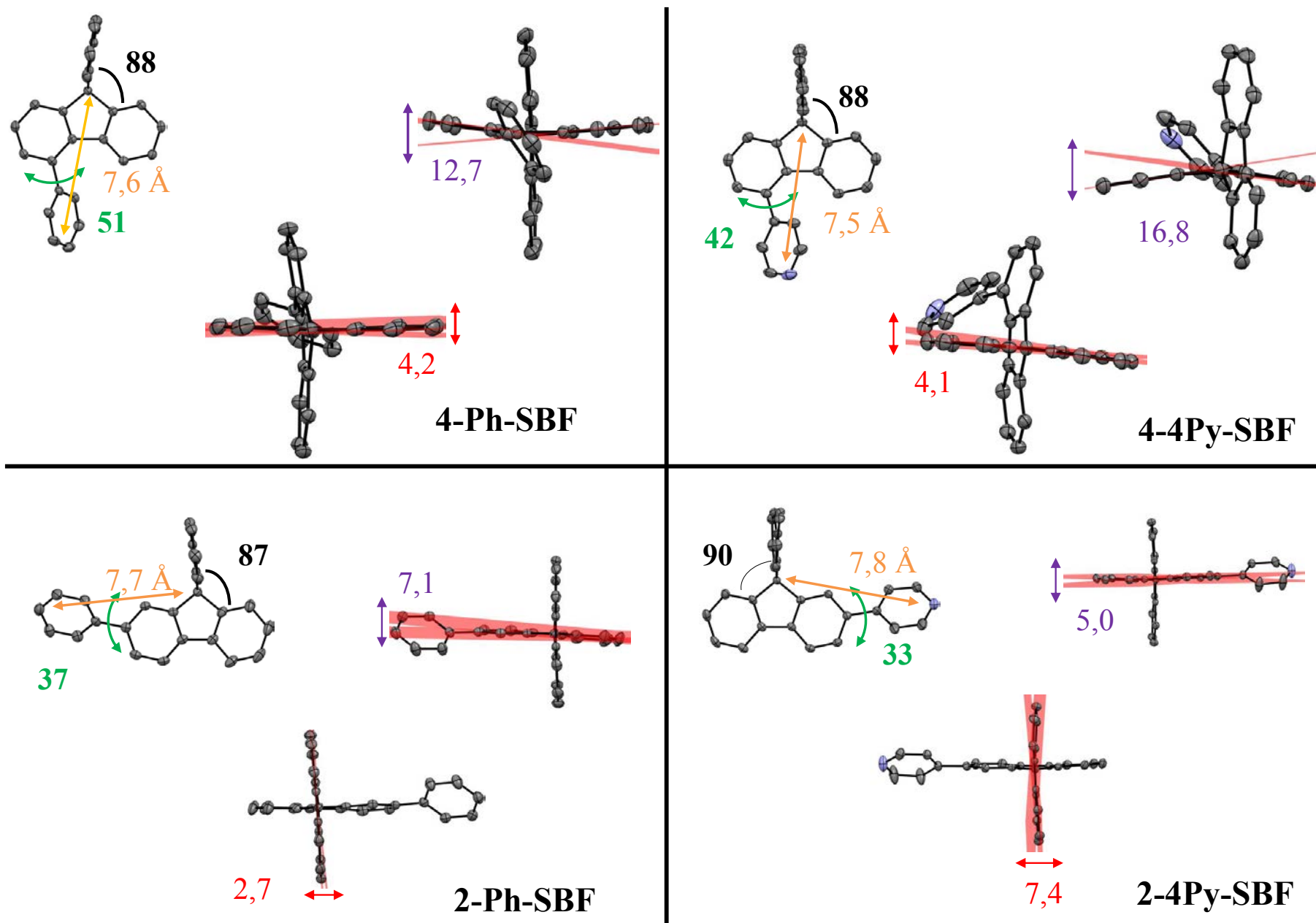


Figure 30 : Structures cristallographiques du 4-Ph-SBF, 4-4Py-SBF, 2-Ph-SBF et 2-4Py-SBF en ellipsoïde (50% de probabilité)

Pour une meilleure lisibilité, les mesures ont été récapitulées dans le Tableau 6.

En premier lieu, on constate que l'orthogonalité du corps SBF est conservée quelle que soit la position de substitution (angle spiro compris entre 87 à 90°, similaire à celui de 89° mesuré dans le **9,9'-SBF**).²⁵ La substitution ne modifie donc que très peu la caractéristique structurale principale du SBF, à savoir la rupture de conjugaison entre les deux fluorènes orthogonaux à travers le pont spiro.

Tableau 6 : Résumé des propriétés cristallographiques des différentes molécules

	4-Ph-SBF		4-4-Py-SBF	2-Ph-SBF		2-4Py-SBF		2-5Pm-SBF
	1	2		1	2	1	2	
Déformation Fluorène Substitué (°)	12,7	4,8	16,8	7,1	1,5	5,0	3,2	3,8
Déformation Fluorène non substitué (°)	4,2	2,2	4,1	2,7	4,7	7,4	6,1	3,4
Angle dièdre aryl (°)	51	57	42	37	5	33	38	24
Angle spiro (°)	88	90	88	87	89	90	88	89
Rayon (Å)	7,60	7,59	7,48	7,70	7,76	7,78	7,83	7,58

Dans un second temps, on peut observer que la déformation du fluorène non substitué dans chaque molécule est faible (de 2,2 à 7,4 °) et est très proche de la déformation observée dans le **9,9'-SBF** (1,2 et 4,2°)²⁵. Ainsi quelle que soit la position de substitutions (2 ou 4), l'aryle substituant n'a pas d'impact sur la déformation du fluorène non substitué.

En revanche, on observe deux cas distincts lorsqu'il s'agit du fluorène substitué. Pour les SBF substitués en position 2, l'aryle ne semble pas entraîner la déformation du fluorène, cette déformation restant faible et similaire à celle observée pour le fluorène non substitué (de 1,5 à 7,1 °). Dans le cas des SBF substitués en position 4, la déformation du fluorène substitué est plus importante (de 4,8 à 16,8 °). En effet, pour **4-4Py-SBF**, la déformation du fluorène atteint 16,8°. On observe également une déformation significative avec une molécule de **4-Ph-SBF**, où la déformation du fluorène est de 12,7°. Ces déformations sont très fortes et très rares pour un fluorène, qui est généralement plan du fait du pont méthylène entre les deux phényles.

Concernant l'angle dièdre entre l'aryle substituant et le phényle du fluorène qui le porte, on peut observer une influence de la position de substitution sur l'angle. Les 2-SBF possèdent un angle « classique » pour les dérivés *para*, avec une valeur qui varie de 5 à 38°. Pour les 4-SBF, cet angle dièdre est plus élevé avec une valeur de 42° pour la molécule **4-**

4Py-SBF. Cet angle augmente à 51° pour la première molécule de **4-Ph-SBF** et à 57° pour la seconde.

Ainsi il semblerait que la déformation du fluorène substitué et l'angle dièdre de l'aryle soient connectés dans le cas des 4-SBF. Il faut alors s'intéresser aux interactions intramoléculaires pour trouver la cause de cette déformation élevée et de cet angle. On observe des distances carbone-hydrogène très courtes entre deux atomes de carbone de l'aryle et l'hydrogène porté par le carbone C5 du fluorène substitué (Figure 31). Les distances C-H sont même inférieures à la somme des rayons de Van der Waals des deux atomes ($< 2,9$ Å) (1,7 Å pour le carbone et 1,2 Å pour l'hydrogène).²⁶

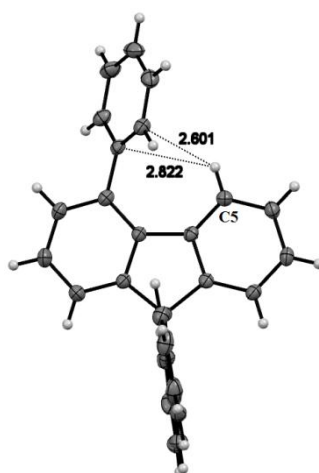


Figure 31 : Interactions intramoléculaires au sein de **4-Ph-SBF**

Il apparaît donc que les fortes interactions intramoléculaires entre le phényle substituant et le fluorène sont responsables de la forte déformation du fluorène et de l'augmentation de l'angle dièdre. Ces modifications structurales observées à l'état solide peuvent réduire drastiquement la conjugaison entre l'aryle et le fluorène. Cela est parfaitement cohérent avec les observations faites en spectroscopie d'absorption en solution et nous pouvons désormais postuler que cette rupture de conjugaison observée en spectroscopie d'absorption et en électrochimie provienne de cette particularité structurale : une forte interaction C-H entre l'aryle substituant et le phényle non substitué, qui entraîne un angle dièdre élevé entre l'aryle substituant et le phényle qui le porte. Ainsi, la cristallographie a montré qu'elle était un outil précieux voire indispensable pour comprendre la différence des propriétés à travers l'étude des structures.

Cela n'explique cependant pas la spectroscopie d'émission « étrange » observée pour les 4-SBF, comparée à celle des 2-SBF. La compréhension de ces propriétés de fluorescence

peu communes a constitué une part importante de ces travaux de thèse et une hypothèse sera détaillée dans le chapitre suivant.

L'absence de solvant dans quatre des cinq structures cristallines nous a permis d'étudier l'empilement moléculaire de ces différentes molécules (Figure 32). Dans le cristal de **4-Ph-SBF**, deux molécules sont présentes dans la maille et un empilement peut déjà être observé. L'empilement se fait à travers le fluorène substitué et l'aryle, cependant les deux molécules ne sont pas en interaction l'une avec l'autre. La distance minimale entre deux atomes de carbones est de 3,9 Å, supérieure aux rayons de Van der Waals des deux atomes de carbone (3,4 Å).²⁶ En plus la distance moyenne entre les plans de deux fluorènes empilés est de 5,4 Å, ils sont donc trop éloignés pour observer une interaction π - π entre les deux molécules.

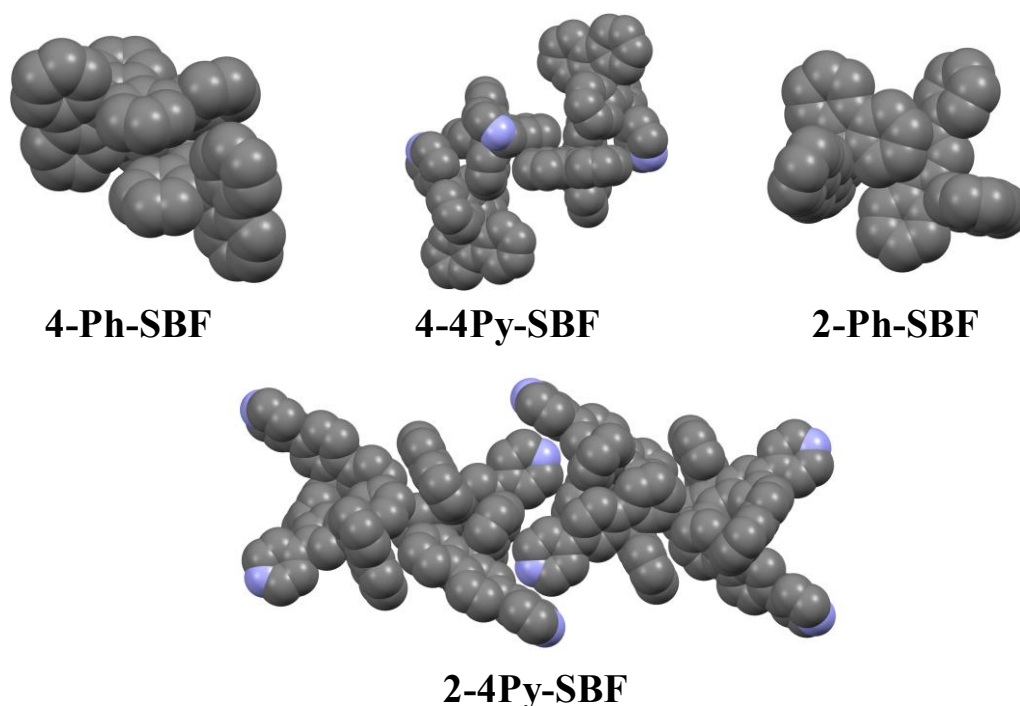


Figure 32 : Représentation de l'empilement de **4-Ph-SBF**, **4-4Py-SBF**, **2-Ph-SBF** et **2-4Py-SBF** représentation en boule (R = rayon de Van der Waals)

Pour **2-Ph-SBF**, deux molécules sont aussi observés dans la maille cristalline et un empilement est observé. On observe une interaction entre le fluorène non substitué d'une molécule et le fluorène substitué de l'autre ; *via* uniquement un phényle de chaque unité fluorène. Mais l'interaction semble assez forte puisque l'on observe des distances C-C courtes (3,38 Å), légèrement inférieures aux rayons de Van der Waals des carbones (3,4 Å). De plus,

la distance entre les centroïdes des deux phényles impliqués est de 3,9 Å, montrant une interaction π - π entre les deux molécules.

4-4Py-SBF possède une seule molécule dans sa maille cristalline, elle ne présente pas d'empilement caractéristique. Toutes les distances intermoléculaires sont supérieures à la somme des rayons de Van der Waals des atomes impliqués dans les distances. On peut deviner un alignement des fluorènes non substitués entre deux molécules, mais ces fluorènes sont trop éloignés pour entrer en interaction.

Dans le cristal de **2-4Py-SBF**, nous avons deux molécules qui sont trop éloignées pour être en interaction. Lorsque l'on s'intéresse à l'empilement, il apparaît que celui-ci se réalise avec principalement des liaisons carbone-carbone intermoléculaires assez courtes (3,8 Å). Ces distances C-C sont toutefois trop longues pour conduire à des interactions fortes entre les molécules.

Pour conclure, la substitution sur la position 4 du SBF induit :

- Une déformation plus importante du fluorène substitué par rapport à la déformation des fluorènes dans le **9,9'-SBF** et les 2-SBF, minimisant les interactions avec l'aryle substituant.
- L'angle entre l'aryle et le fluorène est plus élevé afin de minimiser les répulsions stériques avec l'hydrogène du fluorène, l'angle avoisine les 50° pour les 4-SBF. Ce phénomène est ici capital car il est la cause de la rupture de conjugaison des dérivés 4-SBF.
- Une conservation de l'orthogonalité entre les deux fluorènes.

La substitution en position 2 du SBF induit :

- Une faible déformation du fluorène substitué
- L'angle entre l'aryle et le fluorène plus petit, avec une valeur proche de 30° pour les 2-SBF, valeur classique pour une substitution *para*
- L'orthogonalité entre les deux fluorènes est conservée

Tous ces résultats sont en parfait accord avec les résultats obtenus en électrochimie et spectroscopie optique.

f) Analyses thermiques

Les propriétés thermiques de toutes les molécules ont été évaluées, dans le but de déterminer si elles étaient adaptées à la préparation d'un dispositif OLED (sublimation sous vide des différentes couches). En effet, lors de son fonctionnement, une OLED s'échauffe par effet Joule, et la température peut alors atteindre 86 °C.^{27,28} Pour un bon fonctionnement de l'OLED, les molécules ne doivent donc pas se dégrader ou évoluer en dessous de cette température. Deux analyses permettent de déterminer les principales propriétés thermiques :

- L'analyse thermogravimétrique (ATG) est effectuée afin de déterminer la température de décomposition du matériau (T_d) ou pour détecter une éventuelle perte de masse liée à une dégradation. La T_d mesurée correspond à la température à laquelle l'échantillon perd 5% de sa masse lors du processus de chauffe.
- La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de détecter les différentes transitions de phases du matériau.

Il existe plusieurs transitions de phases, et toutes peuvent avoir un impact négatif sur les performances si elles se produisent à des températures trop basses. La plus importante est la transition vitreuse (T_g), qui caractérise le passage d'un état amorphe à un état vitreux du matériau.^{29,30} Lorsque l'on atteint la T_g , le matériau va se réorganiser et dans une OLED cela pourrait perturber les phénomènes de transfert de charges et d'émission. Au final, une T_g plus basse que la température de fonctionnement d'une OLED peut faire décroître fortement les performances.

La transition de cristallisation (T_c), elle caractérise la température à laquelle le matériau va spontanément passer d'un état amorphe à un état cristallin.³⁰ Cela peut grandement nuire au fonctionnement d'une OLED, les transitions cristallines sont exothermiques et peuvent donc créer une surchauffe de l'OLED en plus de la désorganisation des couches. Peu de matériaux présentent une T_c .

La transition de fusion (T_m) est nécessaire généralement pour pouvoir observer la T_g d'un matériau, car la T_g s'observe uniquement lorsque le matériau est à l'état amorphe en général sur le second cycle de chauffe. Toutefois pour des composés dont la T_m est trop proche de la température de décomposition, aucune fusion ne peut être observée sans endommager le matériau.

Les ATG ont été réalisées sous flux d'azote de 20 °C à 600 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min. Les DSC sont également mesurées sous flux d'azote entre 20 °C et (T_{max} = T_d-30 °C) avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min, deux cycles de chauffe et deux cycles de refroidissement ont été enregistrés.

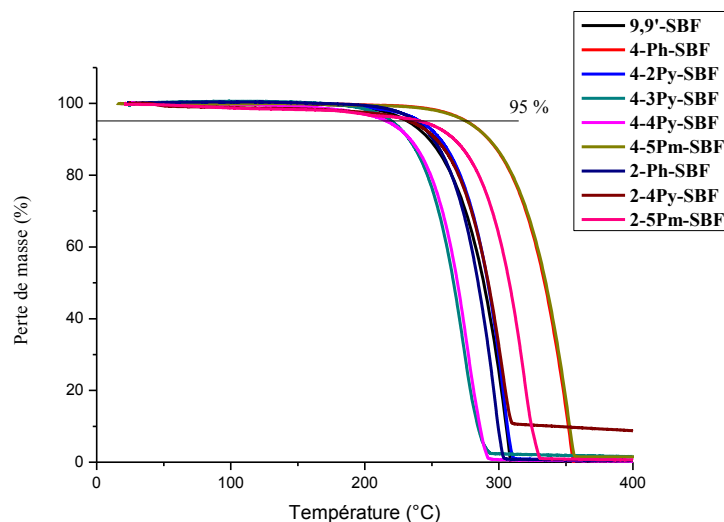


Figure 33 : Thermogrammes ATG des différentes molécules acceptrices et des trois molécules modèles **9,9'-SBF**, **4-Ph-SBF** et **2-Ph-SBF**

Les thermogrammes ATG des molécules étudiées montrent des températures de décomposition assez proche de celle du **9,9'-SBF** (T_d : 232 °C) (Figure 33). Seuls **4-3Py-SBF** et **4-4Py-SBF** ont des T_d inférieures à celle du **9,9'-SBF**, (respectivement 220 °C et 217 °C). Pour tous les autres composés, la T_d est supérieure à celle du **9,9'-SBF** : 276 °C pour **4-Ph-SBF**, 241 °C pour **4-2Py-SBF**, 276 °C pour **4-5Pm-SBF**, 238 °C pour **2-Ph-SBF**, 234 °C pour **2-4Py-SBF** et 242 °C pour **2-5Pm-SBF**. Tous ces matériaux ont donc une bonne stabilité thermique. Cependant l'analyse par ATG n'informe que sur une variation de masse et non sur le mécanisme de dégradation. En effet, la perte de masse peut être interprétée comme une destruction de la molécule ou une sublimation. Pour toutes les molécules, le fait que la totalité de la masse soit perdue rapidement au-delà de la T_d sans palier intermédiaire, laisse penser qu'il s'agit plutôt d'une sublimation.

Concernant les analyses DSC (Figure 34), le **9,9'-SBF** ne présente aucune T_g sur le second cycle de chauffe, en revanche une fusion est observée sur le second cycle à 194 °C, légèrement décalée comparée au premier cycle de chauffe (204 °C). Ce décalage dans la température de fusion entre les deux cycles de chauffe indique qu'une fois fondu le **9,9'-SBF** évolue vers une autre phase aux propriétés différentes. En plus, lors des cycles de

refroidissement, on peut observer une transition de cristallisation à 135 °C (non visible sur le cycle de chauffe), cette T_c est largement supérieure à la température de fonctionnement d'une OLED (86 °C). La cristallisation ne perturbera donc pas le fonctionnement de celle-ci.

Le comportement thermique des molécules substituées est radicalement différent de celui du **9,9'-SBF**. En effet, **4-Ph-SBF** et **4-2Py-SBF** présentent des thermogrammes de DSC particuliers. Tous les deux possèdent une T_g à 83 °C (**4-Ph-SBF**) et 90 °C (**4-2Py-SBF**) sur le second cycle de chauffe. Ils possèdent également une transition cristalline à 135 °C pour **4-Ph-SBF** et 160 °C pour **4-2Py-SBF**, et une T_m à 216 °C pour **4-Ph-SBF** et 211 °C pour **4-2Py-SBF** ; sur le second cycle de chauffe. La T_g est assez basse pour les deux composés, mais supérieure à 80 °C, cela ne devrait donc pas poser de problème lors du fonctionnement des dispositifs.

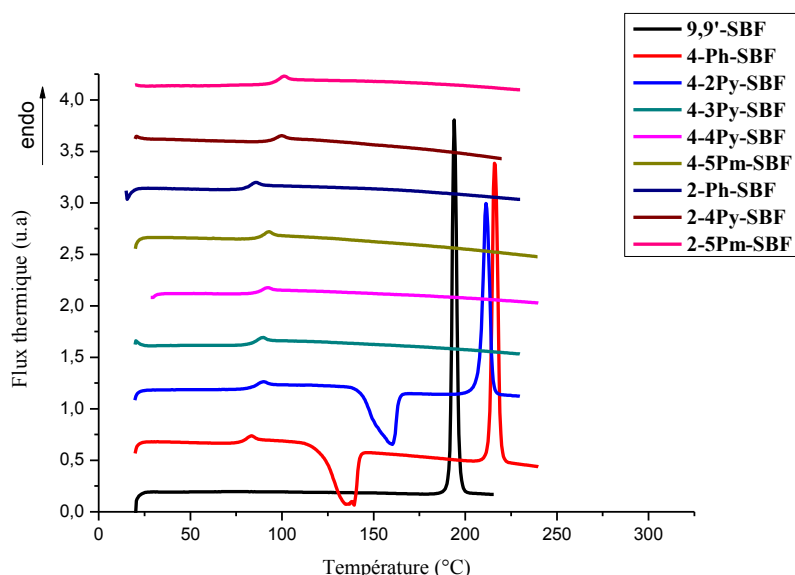


Figure 34 : Courbes DSC des seconds cycles de chauffés des différentes molécules dérivées du 4-SBF ou 2-SBF

Les propriétés thermiques des autres molécules sont plus classiques, seule une transition vitreuse est observée sur le second cycle de chauffe. Les T_g sont toutes supérieures à 86 °C avec 90 °C pour **4-3Py-SBF**, 92 °C pour **4-4Py-SBF**, 93 °C pour **4-5Pm-SBF**, 86 °C pour **2-Ph-SBF**, 100 °C pour **2-4Py-SBF** et 101 °C pour **2-5Pm-SBF**. Aucune transition cristalline n'a été observée pour ces composés sur les différents cycles de DSC, ce qui est prometteur pour les applications en OLED. Toutes les mesures thermiques effectuées ont été résumées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Résumé des propriétés thermiques des molécules acceptrices et des trois molécules modèles **9,9'-SBF**, **4-Ph-SBF**, **2-Ph-SBF**

	9,9'-SBF	4-Ph-SBF	4-2Py-SBF	4-3Py-SBF	4-4Py-SBF	4-5Pm-SBF	2-Ph-SBF	2-4Py-SBF	2-5Pm-SBF
T_d (°C)	232	276	241	220	217	276	238	234	242
T_g (°C)	N/O	83	90	90	92	93	86	100	101
T_c (°C)	135	135	160	N/O	N/O	N/O	N/O	N/O	N/O
T_m (°C)	204	216	211	157	198	174	N/O	191	206

N/O : Non-Observé

Toutes ces données montrent que ces molécules ont des propriétés thermiques compatibles avec les conditions de fonctionnement des OLEDs et peuvent donc être utilisées comme matrices hôtes. La substitution du **9,9'-SBF** apporte au niveau des propriétés thermiques :

- Une augmentation de la température de décomposition
- Une transition vitreuse comprise entre 83 et 101 °C

2) Molécules à caractère donneur d'électrons

Dans cette seconde partie, nous résumerons les propriétés optiques et électrochimiques des deux molécules dérivées du **9,9'-SBF** substitué en position 4 par un groupement donneur d'électrons : le phényl-carbazole (**4-PhCz-SBF**) ou le triméthoxyphényl (**4-TMxPh-SBF**).

a) Spectroscopie d'absorption

Comme pour les composés dérivés du 4-SBF avec les groupements accepteurs, nous pouvons découper les spectres d'absorption de **4-PhCz-SBF** et **4-TMxPh-SBF** en deux zones distinctes (Figure 35). Pour les deux composés, de 250 à 310 nm on observe l'absorption caractéristique des fluorènes avec la bande à 309 nm associée à la transition $\pi-\pi^*$ du fluorène. Pour **4-TMxPh-SBF**, on retrouve la seconde bande à 297 nm associée encore à la transition $\pi-\pi^*$ du fluorène. Le reste de l'absorption dans cette première zone pour **4-TMxPh-SBF** provient des unités phényles ou biphényles présentes dans la molécule. On observe un décalage de cette seconde bande d'absorption dans le spectre de **4-PhCz-SBF**, celle-ci se situe à 293 nm, on peut attribuer cette bande aux transitions $n-\pi^*$ du carbazole³¹.

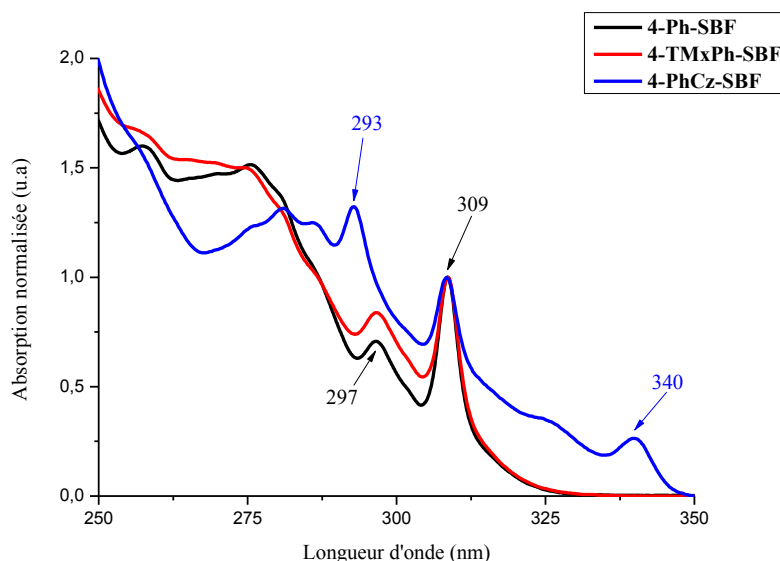


Figure 35 : Spectres d'absorption en solution dans le cyclohexane du **4-TMxPh-SBF** et **4-PhCz-SBF**

Dans la seconde zone qui s'étend de 310 à 350 nm les deux composés présentent des spectres d'absorption totalement différents. Dans **4-TMxPh-SBF**, on retrouve *via* un épaulement entre 310 et 325 nm, la pseudo bande d'absorption centrée à 320 nm, caractéristique des 4-SBF que nous avons vue précédemment. Cette pseudo bande d'absorption peut être encore attribuée à la formation de différents conformères au sein de la molécule. **4-PhCz-SBF** possède lui un spectre radicalement différent et constitue une exception dans la série étudiée ici. En effet, le spectre de **4-PhCz-SBF**, on note la présence d'une bande à 340 nm ainsi qu'un faible épaulement localisé à 325 nm. Ces deux bandes peuvent être attribuées aux transitions $\pi-\pi^*$ du fragment carbazole³¹. Malheureusement, la pseudo bande centrée à 320 nm qui est caractéristique de l'absorption des dérivés 4-SBF est masquée par l'absorption du fragment carbazole.

Les calculs théoriques de DFT et TD-DFT (B3LYP / 6-311G+(d,p)) ont été réalisés pour **4-TMxPh-SBF**. La taille trop importante de **4-PhCz-SBF** nous a contraints à réduire la dimension de notre base de calcul pour la DFT et TD-DFT (B3LYP / 6-311G(d,p)).

Pour **4-TMxPh-SBF** (Figure 36), la modélisation n'est pas représentative de nos observations. Nous nous attendions grâce au groupement TMxPh à une élévation du niveau de la HOMO et que celle-ci soit portée en partie par ce groupement. Cependant, les calculs ont tendance à surévaluer l'angle entre le substituant et le fluorène (69° ici) augmentant donc la rupture de conjugaison. Ceci explique le fait que la HOMO soit portée par le corps SBF et

possède donc le même niveau énergétique que le **9,9'-SBF** (-5,95 eV). On est très loin de la valeur de -5,62 eV obtenue par l'analyse électrochimique qui sera présentée plus loin. En effet les résultats sont très différents des précédents où d'habitude les calculs donnaient un niveau de la HOMO très proche de ceux mesurés expérimentalement. De plus la LUMO et LUMO+1 sont pratiquement dégénérées, la première étant portée par le fluorène substitué avec une faible localisation sur le substituant ; la seconde étant uniquement sur le fluorène non substitué. Cela explique alors que les deux premières transitions déterminées par TD-DFT soient aussi proches (300,4 nm et 298,7 nm). La première est quasi exclusivement une transition HOMO/LUMO de faible intensité ($f < 0,07$), la seconde une transition HOMO/LUMO+1 également de faible intensité ($f < 0,06$). En fait, il est totalement anormal que la LUMO possède une délocalisation sur le fragment riche en électrons qu'est le groupement TMxPh. Il aurait fallu relancer le calcul en bloquant l'angle entre le substituant et le fluorène à une valeur plus proche de la réalité (55° environ), et observer les différences au niveau des niveaux énergétiques pour conclure, ou utiliser la structure obtenue en cristallographie. Par manque de temps cela n'a pas pu être réalisé.

Les calculs théoriques effectués sur le **4-PhCz-SBF** (Figure 36) montrent que la HOMO est bien située sur le fragment PhCz avec une augmentation de son niveau énergétique à -5,61 eV, soit plus haute de quasiment 0,4 eV comparé au **9,9'-SBF** (-5,99 eV). La LUMO (-1,32 eV) quant à elle est localisée sur le fragment phényle-fluorène malgré un angle dièdre entre l'aryle et le fluorène très élevé (68°). Le niveau de la LUMO ne peut pas être comparé directement avec celui du **4-Ph-SBF** (-1,27 eV), les bases de calculs étant différentes, mais on observe que les niveaux pour les deux molécules sont très proches, ce qui est cohérent avec l'extension de la délocalisation sur le phényle. En TD-DFT, la première transition déterminée à 325 nm est une transition HOMO/LUMO forte ($f : 0,148 > 0,07$) cohérente avec le bon recouvrement de ces orbitales. L'énergie de cette transition est donc plus basse que celle des autres dérivés SBF, ceci est dû à la forte augmentation du niveau de la HOMO.

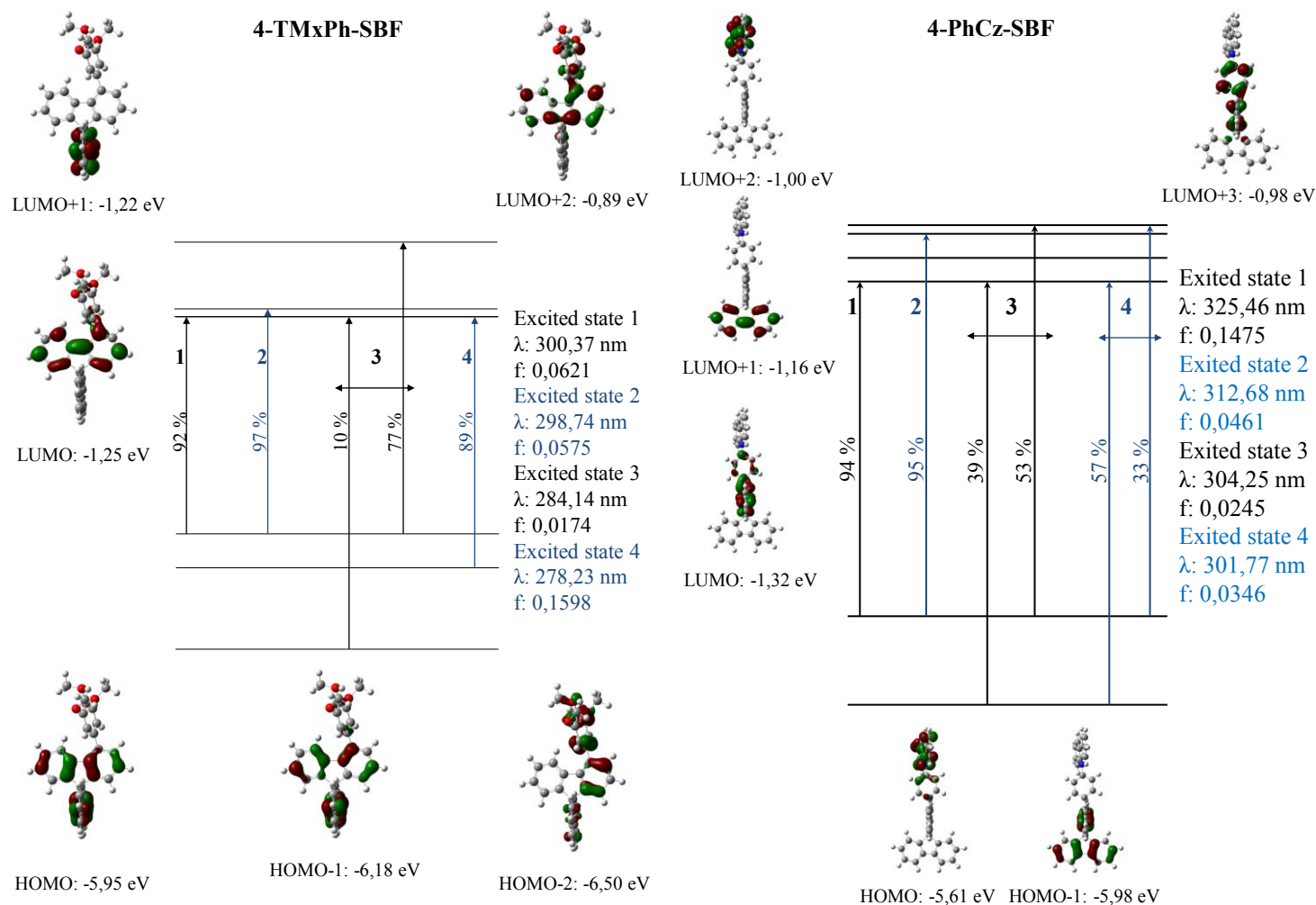


Figure 36 : Diagrammes des orbitales frontières des composés **4-TMxPh-SBF**, **4-PhCz-SBF** et les premières transitions électroniques, calculées par DFT et TD-DFT (B3LYP / 6-311+G-d,p), les densités électroniques sont représentées avec un rayon de $0,04 [\text{e bohr}^{-3}]^{1/2}$

b) Spectroscopie d'émission

Le spectre d'émission de fluorescence de **4-TMxPh-SBF** est très semblable aux spectres des autres composés dérivés du 4-SBF par les groupements accepteurs (Figure 37). Nous observons une fluorescence large et déstructurée, principalement située dans l'UV mais légèrement décalée vers le rouge par rapport à celle du **4-Ph-SBF** avec un maximum à 375 nm. Le déplacement de Stokes est donc plus important pour **4-TMxPh-SBF** avec 67 nm (5696 cm^{-1}). Cette émission déstructurée est cohérente avec la faible intensité de la bande à 320 nm indiquant la présence de conformères, ces différents conformères augmentant la perte d'énergie et l'effet donneur du groupement TMxPh décale l'émission. Le rendement quantique de **4-TMxPh-SBF** est assez élevé avec 60% de conversion des photons.

Encore une fois comme pour les dérivés 4-SBF, les calculs de TD-DFT montrent une première transition HOMO/LUMO avec une faible force d'oscillateur ($f < 0,07$) pour **4-TMxPh-SBF**. L'émission de **4-TMxPh-SBF** étant relativement intense elle ne provient probablement pas de la transition HOMO/LUMO mais d'une autre transition.

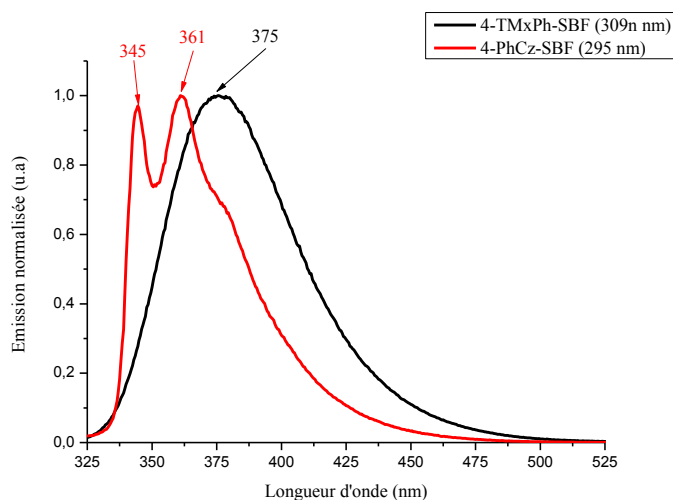


Figure 37 : Spectres d'émission en solution dans le cyclohexane

Le spectre d'émission de **4-PhCz-SBF** est différent des spectres précédemment observés pour les dérivés 4-SBF (Figure 37). Celui-ci est structuré, miroir du spectre d'absorption, et situé dans l'UV, avec deux maxima à 345 et 361 nm, d'où un faible déplacement de Stokes de 5 nm (3377 cm^{-1}). Le rendement quantique de **4-PhCz-SBF** est moyen avec 52% de conversion des photons. Le spectre de fluorescence de **4-PhCz-SBF** est semblable au spectre d'émission du fragment phényl-carbazole (maxima à 351 et 362 nm)³²,

l'émission de **4-PhCz-SBF** provient donc du fragment phényl-carbazole qui est un chromophore fort.

Les mesures de temps de vie d'émission de fluorescences des deux composés ont été réalisées, les déclin des molécules sont mono-exponentiels indiquant une émission unique du niveau S_1 vers le niveau fondamental S_0 (Figure 38). Les déclin sont assez courts avec 4,0 ns pour **4-TMxPh-SBF**, très similaires au temps de vie mesurés pour les autres dérivés 4-SBF avec la fluorescence large et déstructurée (de 3,8 à 4,2 ns). Le temps de vie est plus faible pour **4-PhCz-SBF** avec 2,8 ns mais l'émission ne provient pas du même fragment émissif, on ne peut donc comparer cette valeur à celles obtenues pour les autres dérivés 4-SBF.

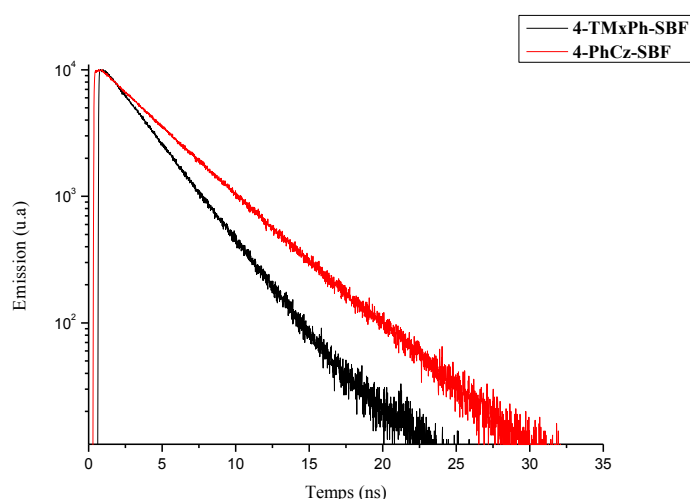


Figure 38 : Déclins de fluorescence, $\lambda_{exc} = 300\text{nm}$, $\lambda_{em} = 375\text{ nm}$

De la même façon, l'émission des dépôts en couche mince des molécules montre un déplacement très faible comparé à l'émission en solution (Figure 39). On observe ainsi un décalage bathochrome de 3 nm (212 cm^{-1}) entre la solution et le solide pour **4-TMxPh-SBF**, le spectre d'émission ne variant pas entre la solution et le solide. L'orthogonalité du SBF permet ainsi de minimiser le déplacement bathochrome entre l'émission en solution et celle à l'état solide, en empêchant les interactions entre les molécules.

Pour **4-PhCz-SBF**, on constate le contraire de ce qui a été observé pour **4-TMxPh-SBF**, le spectre d'émission en film perd en résolution et on observe un décalage bathochrome important de 48 nm (3540 cm^{-1}). Les interactions intermoléculaires en film mince sont donc

importantes pour 4-PhCz-SBF, probablement à cause du fragment phénylcarbazole fortement encombré qui doit permettre des interactions malgré l'orthogonalité du corps SBF.

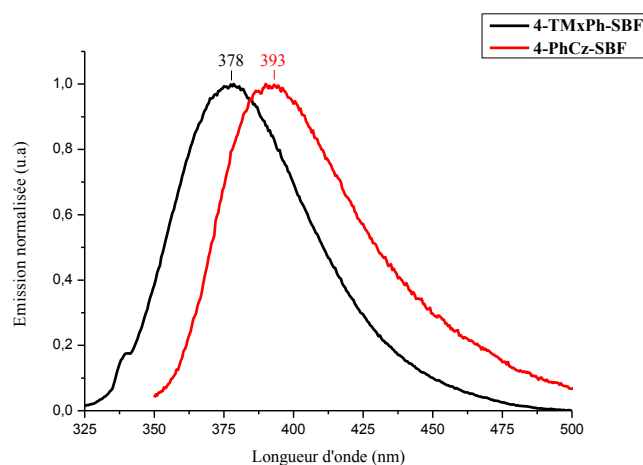


Figure 39 : Spectres d'émission en couche mince de **4-TMxPh-SBF** et **4-PhCz-SBF**, $\lambda_{exc} = 280$ nm

L'émission de phosphorescence à 77K des deux composés est assez similaire à celle des autres dérivés de 4-SBF : peu structurée et assez large (Figure 40). Toutefois, la première transition de phosphorescence est mesurée à 437 nm (2,83 eV) pour **4-TMxPh-SBF**.

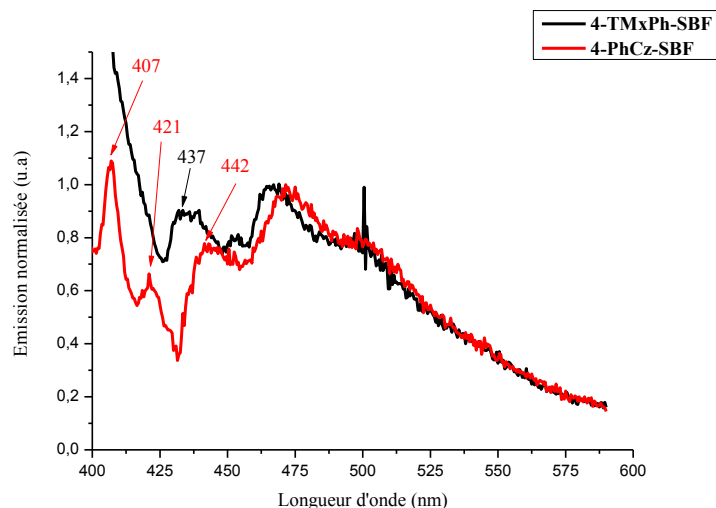


Figure 40 : Spectres d'émissions à 77K dans une matrice gelée de 2-méthyl-THF : contribution de phosphorescence

La première bande d'émission de phosphorescence du **4-PhCz-SBF** peut être sujet à controverse, en effet on trouve dans la littérature une valeur de 407 nm (3,04 eV) pour le phényl-carbazole³³. On observe également cette bande à 407 nm dans le spectre d'émission à basse température du **4-PhCz-SBF**. Or, cette bande conduirait à un niveau d'énergie d'état

triplet supérieur à celui du fragment de base qu'est le **9,9'-SBF** (2,87 eV), ce qui est incohérent avec les propriétés d'absorptions et d'émissions observées. Nous avons donc fait une étude des temps de vie des trois bandes d'émissions susceptibles d'être liée à l'émission de l'état T₁ du **4-PhCz-SBF** (407, 421 et 442 nm) (Figure 41). Cette étude a montré que les déclin des bandes à 407 et 421 nm étaient très courts (inférieur à la sensibilité de l'appareil soit 0,1 seconde), caractéristique de l'émission d'un état singulet. Au contraire, le déclin de la bande à 442 nm montre une très longue décroissance exponentielle couvrant environ 15 secondes, ce qui est cohérent avec l'émission d'un état triplet. Ainsi, la première bande de phosphorescence est mesurée à 442 nm (2,80 eV) pour **4-PhCz-SBF**.

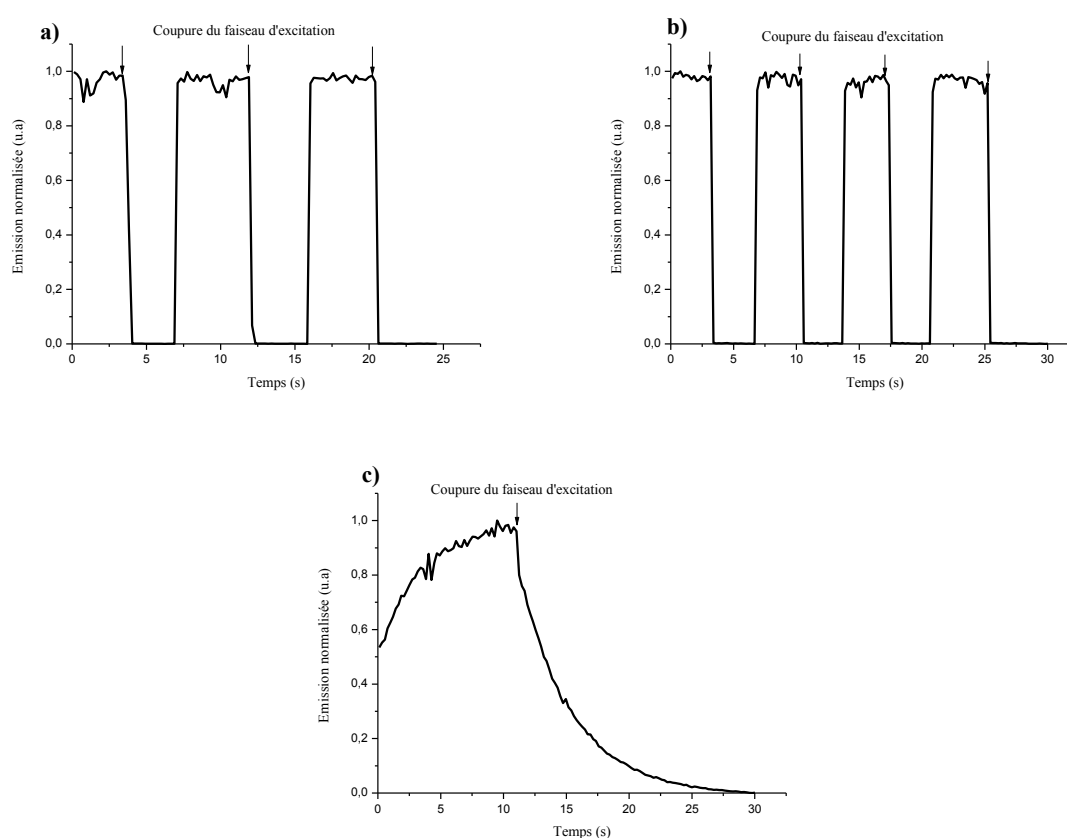


Figure 41 : Etude des déclin d'émission du **4-PhCz-SBF** à 77K, $\lambda_{exc} = 300$ nm, $\lambda_{em} = 407$ nm (a), 421 nm (b), et 444 nm (c)

Tableau 8 : Résumé des propriétés d'émission du **4-TMxPh-SBF** et **4-PhCz-SBF**

	λ_{em} (nm) ^a	λ_{em} (nm) ^b	Φ (%) ^a	E_T (eV) ^c	τ (ns) [λ_{em} (nm)] ^a
4-TMxPh-SBF	375	378	60	2,83	2,84 [375]
4-PhCz-SBF	345, 361	393	52	2,80	4,01 [375]

a : dans le cyclohexane, b : en film mince, c : dans le 2-méthyl-THF

c) Etude des propriétés électrochimiques

L'étude électrochimique des deux composés a été menée pour déterminer les niveaux HOMO/LUMO et étudier l'impact des groupements donneurs sur les niveaux d'énergies. Le composé **4-TMxPh-SBF** (Figure 42), présente quatre vagues d'oxydations successives irréversibles à 1,29 V, 1,50 V, 1,67 V et 1,92 V. Le potentiel seuil d'oxydation est mesuré à 1,22 V, soit un niveau de la HOMO de -5,62 eV. L'effet donneur du groupement TMxPh permet un fort enrichissement en électrons comparé au **4-Ph-SBF**, ce qui se traduit par l'écart de 0,32 eV entre les HOMO des deux composés.

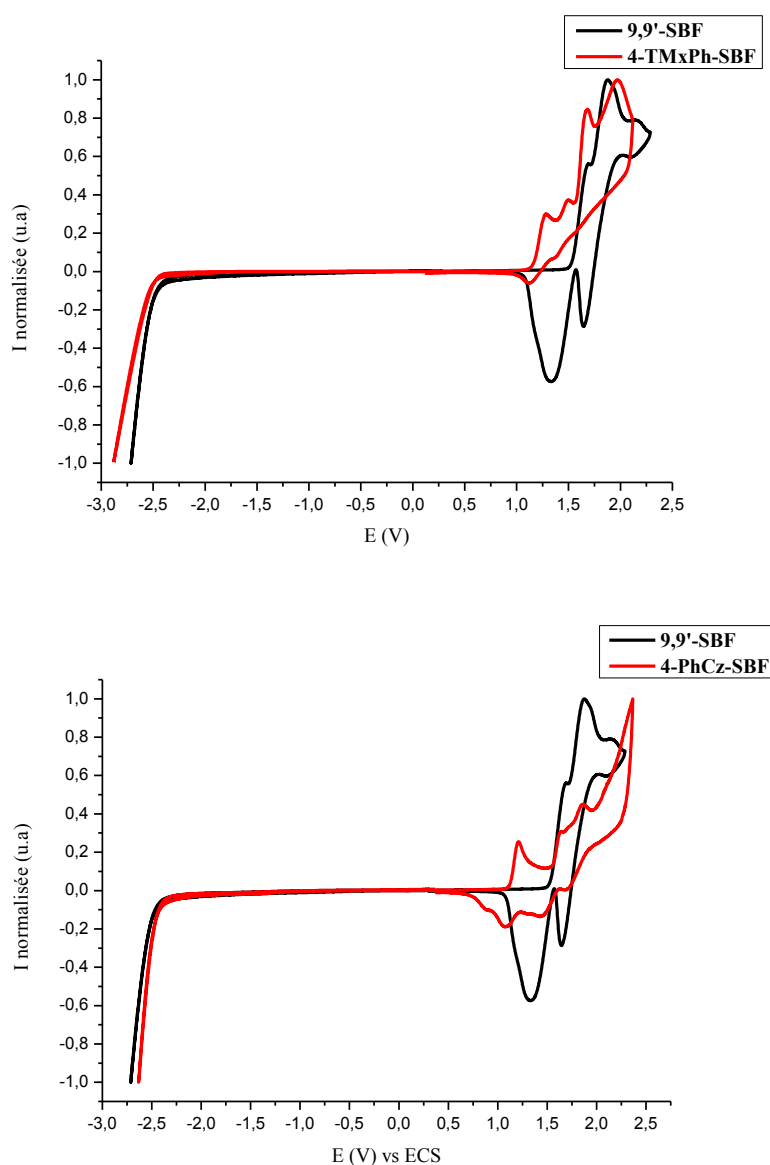


Figure 42 : Voltamogrammes de réduction et d'oxydation dans le CH_2Cl_2 (Bu_4NPF_6 0,2 M), des composés ($5 \cdot 10^{-3}\text{M}$), électrode de travail: disque de platine de 1mm de diamètre, vitesse de balayage à 100 mV/s

La différence est moindre en cathodique, **4-TMxPh-SBF** ne présente pas de réduction visible mais un potentiel de seuil de réduction mesuré à -2,48V. Soit une LUMO de -1,92 eV, très proche de la LUMO du **4-Ph-SBF** (-1,95 eV) qui est portée par le fragment phényl-fluorène. Les calculs de DFT du **4-TMxPh-SBF** montraient également une délocalisation sur le fragment triméthoxyphényl-fluorène, d'où un niveau de la LUMO similaire. Le gap électrochimique calculé est de 3,70 eV, un peu plus faible que la valeur calculée à partir du spectre d'absorption du gap optique déterminé à 3,83 eV.

L'oxydation du **4-PhCz-SBF** (Figure 42) présente trois vagues irréversibles à 1,21 V, 1,64 V et 1,86 V, le potentiel de seuil d'oxydation est mesuré à 1,12V. Le niveau de la HOMO du **4-Ph-Cz-SBF** est calculé égal à -5,52 eV, très similaire à celle du phényl-carbazole (-5,56 eV) ³². Cela montre que la HOMO dans **4-PhCz-SBF** est portée par le fragment phényl-carbazole, ce qui confirme les observations faites en spectroscopie d'absorption et les calculs de DFT. On note que le groupement PhCz a un meilleur effet donneur que le groupement TMxPh, avec une HOMO plus haute de 0,1 eV. Tout comme le composé **4-TMxPh-SBF**, **4-PhCz-SBF** ne présente pas de réduction visible dans la zone cathodique. On estime la LUMO à partir du potentiel seuil de réduction mesuré à -2,48V, soit un niveau LUMO de -1,92 eV.

Là encore la LUMO est très proche de celle du **4-Ph-SBF** (-1,95 eV), en effet les calculs DFT montrent pour **4-PhCz-SBF** une délocalisation sur le fragment phényl-fluorène de la LUMO ; tout comme pour les molécules **4-Ph-SBF** et **4-TMxPh-SBF** qui possèdent des niveaux de LUMO similaires. On mesure ainsi un gap électrochimique de 3,60 eV, très proche du gap optique déterminé à 3,58 eV.

Pour une meilleure clarté, les niveaux HOMO et LUMO ainsi que le gap électrochimique des deux molécules ont été compilés dans la Figure 43.

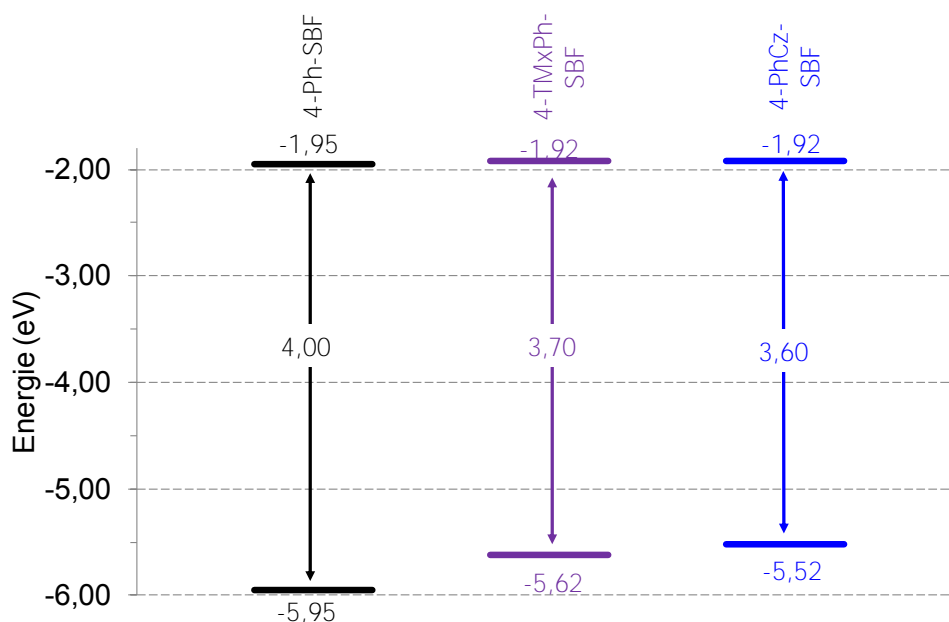


Figure 43 : Représentation des niveaux d'énergie HOMO/LUMO, déterminés par électrochimie

En conclusion, on peut noter des observations globales :

- Les deux groupes ont un fort effet donneur qui permet un fort enrichissement en électrons du **9,9'-SBF**, ainsi la HOMO est augmentée de 0,42 eV
- Les deux groupes donneurs n'influencent pas le niveau de la LUMO, celle-ci étant portée par un fluorène
- Par conséquent, le gap électrochimique est réduit de 0,45 eV par rapport au **9,9'-SBF**, avec cette fois la modulation du niveau de la HOMO

Tableau 9 : Résumé des propriétés électrochimiques des composés **4-Ph-SBF**, **4-TMxPh-SBF** et **4-PhCz-SBF**

	$E_{\text{onset ox}}$ (V)	HOMO (eV)	$E_{\text{onset red}}$ (V)	LUMO (eV)	Gap élec (eV)	Gap opt (eV)
4-Ph-SBF	1,55	-5,95	-2,45	-1,95	4,05	3,82
4-TMxPh-SBF	1,22	-5,62	-2,48	-1,92	3,70	3,82
4-PhCz-SBF	1,12	-5,52	-2,48	-1,92	3,60	3,58

d) Analyses thermiques

Concernant les T_d des deux composés donneurs, celles-ci sont largement supérieures à celle du **9,9'-SBF** avec 268 °C pour **4-TMxPh-SBF** et 311°C pour **4-PhCz-SBF** (Figure 44). La substitution a encore une fois un effet positif sur la stabilité thermique comparé au **9,9'-**

SBF. Ici aussi aucune dégradation n'est constatée, les spectres montrent une perte de masse totale indiquant un processus de sublimation des deux composés.

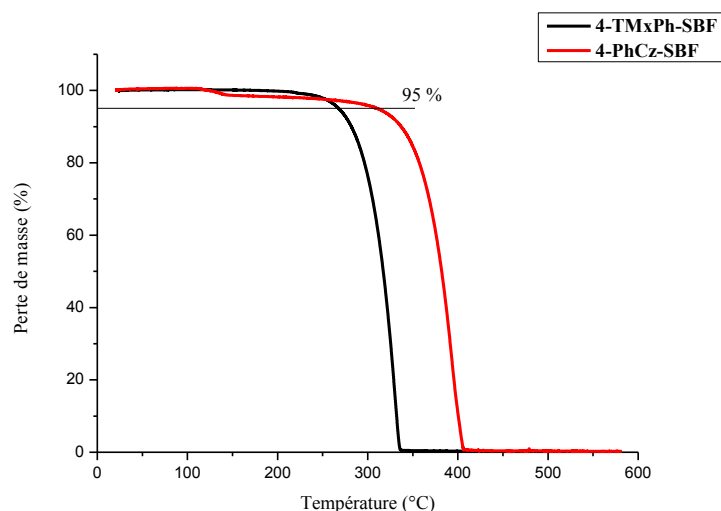


Figure 44 : Thermogrammes ATG du **4-TMxPh-SBF** et **4-PhCz-SBF**

Les courbes de DSC montrent sur le premier cycle de chauffe un pic fin et endothermique à 223 °C pour **4-TMxPh-SBF** et à 206 °C pour **4-PhCz-SBF**, associés à la transition de fusion des deux composés. Sur le second cycle de chauffe, on observe une transition vitreuse à 97 °C pour **4-TMxPh-SBF**, soit dans la moyenne des T_g observées pour les autres composés 4-SBF. Pour **4-PhCz-SBF**, la T_g est mesurée à 135 °C, largement supérieure aux transitions vitreuses observées pour les composés aux propriétés acceptrices (Figure 45). Aucune autre transition de cristallisation n'est observée pour ces deux composés dans n'importe quel cycle de l'analyse DSC.

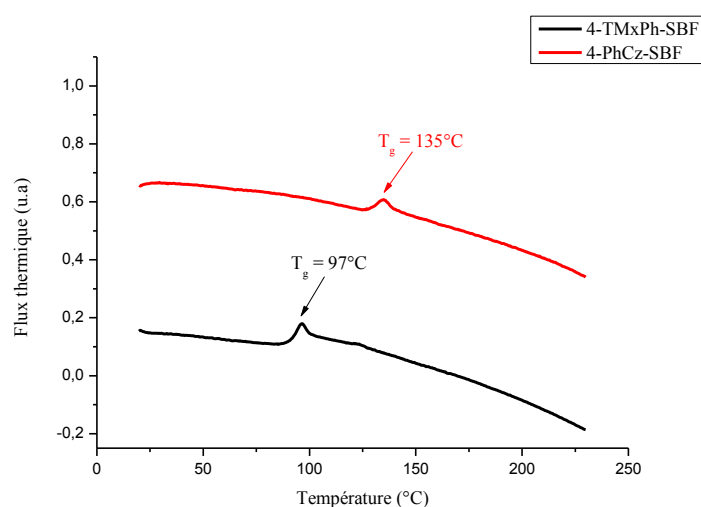


Figure 45 : Thermogrammes DSC du **4-TMxPh-SBF** et **4-PhCz-SBF**

Ces deux composés ont des propriétés thermiques suffisantes pour être utilisés en dispositif OLED, avec une grande stabilité thermique et une haute transition vitreuse.

IV) Performances des dispositifs électroniques

Une fois les propriétés de molécules étudiées, nous avons pu les intégrer comme émetteur fluorescent au sein d'OLED classique, ou comme matrice hôte associée à un dopant phosphorescent vert ou bleu au sein d'OLED phosphorescente. Les dispositifs ont été réalisés en collaboration avec le Dr Denis Tondelier et Bernard Geffroy du Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (LPICM) de l'Ecole Polytechnique.

Les diodes ont été préparées selon une structure déjà connue et maîtrisée par l'équipe. Celle-ci se compose de 9 composants différents répartis dans 8 couches (Figure 46).

- Une couche de 100 nm d'ITO déposée sur un verre transparent, disponible commercialement qui sera l'anode du dispositif. L'ITO est un matériau conducteur et transparent fait d'un oxyde mixte d'étain et d'indium.
- 10 nm de phthalocyanine de cuivre (CuPc), qui va jouer le rôle d'injecteur de trous.
- 40 nm de N,N'-Di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphényl-benzidine (NPB), qui est un transporteur de trous.
- 10 nm de de tris(4-carbazoyl-9-ylphényl)amine-benzène TCTA, qui est aussi un transporteur de trous
- La couche émissive constituée d'un dépôt de 20 nm la matrice hôte contenant un certain pourcentage (en masse) de dopant phosphorescent
- 40 nm de 1,3,5-tris(N-phénylbenzimidazol-2-yl) TPBi, qui joue le rôle d'injection et transport des électrons, et de bloqueur des trous.
- Pour finir la cathode composée de fluorure de lithium (1,2 nm) et d'aluminium (100 nm).

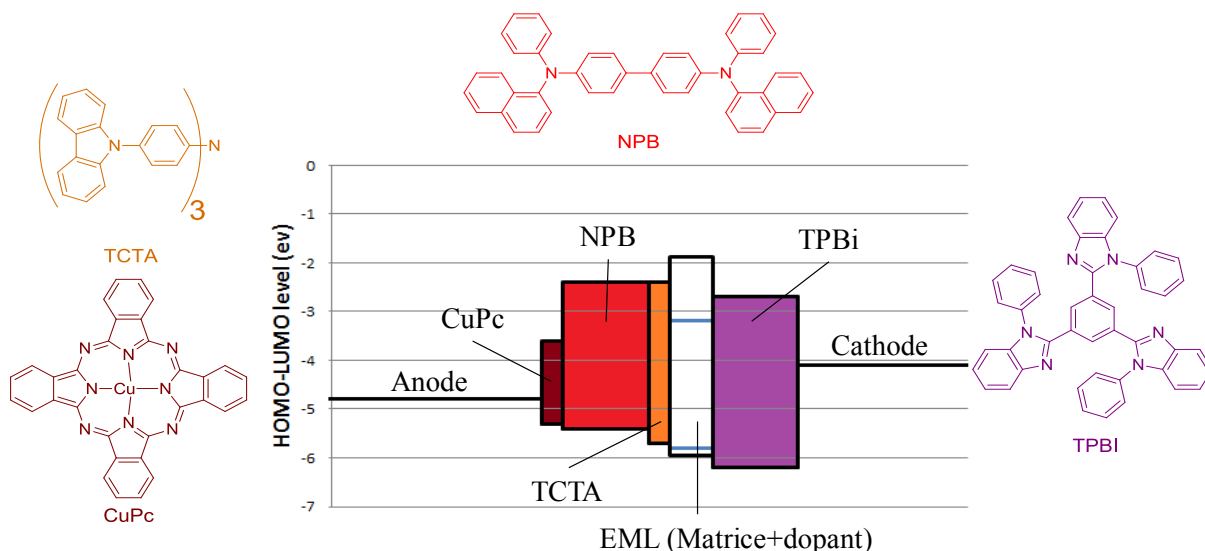


Figure 46 : Structure du dispositif PhOLED utilisé

D'un point de vue pratique, le dispositif est préparé à partir d'un substrat de verre recouvert de la couche d'ITO et les diverses couches suivantes sont sublimées les unes après les autres sur le dispositif. Cette préparation est donc limitée par l'appareil utilisé, et en particulier le nombre de creusets de sublimation disponibles. Ainsi cette architecture nécessite 8 creusets soit le maximum pour le bâti de sublimation utilisé à l'Ecole Polytechnique.

On peut remarquer que l'épaisseur des couches dépend de l'utilisation qui en est faite. Ainsi pour les couches injectrices (CuPc, LiF) et bloqueuses (TCTA) dont le rôle est de former un palier d'énergie, seule une épaisseur de 10 nm suffit. Ensuite les couches transportrices (NPB, TPBi) sont plus épaisses afin de pallier aux défauts éventuels et d'avoir une vitesse de migration des charges homogènes. Enfin la couche émissive a une épaisseur suffisante pour qu'une majorité d'excitons s'y recombinent. Enfin il faut noter que cette structure a été optimisée par des simulations théoriques, il est en effet possible connaissant les mobilités et l'épaisseur des couches d'estimer la zone de recombinaison. Ensuite via notamment les indices de réfraction des différentes couches il est possible de calculer le chemin optique suivi par les rayons émis depuis cette zone de recombinaison. Ainsi, la simulation peut apporter des informations sur les épaisseurs optimales.

Toutes nos matrices ont été intégrées comme couches émissives au sein de notre dispositif et pour chaque matrice cinq dispositifs ont été préparés :

- Un dispositif non dopé, où l'EML est exclusivement constituée de la matrice fluorescente.

- Deux dispositifs avec un dopant vert Ir(ppy)₃, dans lesquels l'EML est constituée de la matrice dopée à 10% ou à 20%.

- Deux dispositifs avec un dopant bleu ciel FIrpic, dans lesquels l'EML est constituée de la matrice dopée à 10% ou à 20%.

Pour chaque dispositif plusieurs caractéristiques sont mesurées : la tension de seuil est évaluée lorsque $L \geq 1 \text{ cd/m}^2$; les efficacités CE et PE et l'EQE sont pris à $J = 1 \text{ mA/cm}^2$ et $J = 10 \text{ mA/cm}^2$; le maximum de luminance (L_{max}) est rapporté avec la densité de courant à laquelle il est atteint. Toutes ses caractéristiques sont résumées dans un tableau pour chaque série de molécules hôtes.

1) Matrices à caractère accepteur

a) Diodes non dopées

En l'absence de dopant phosphorescent, tous les spectres d'électroluminescence (EL) des molécules présentent une émission dans l'UV centrée à 408 nm (Figure 47). L'expérience acquise avec les précédents travaux de l'équipe nous permettent d'attribuer cette émission centrée à 392 nm au TCTA. Cette émission provient soit de l'émission du TCTA seul, soit par la formation d'exciplexe (état excité intermoléculaire) entre le TCTA et la couche émissive. La tension de seuil (V_{on}) est l'une des caractéristiques principales d'une OLED, elle est mesurée à une luminance de 1 cd/m^2 . La valeur de tension de seuil est directement liée à l'injection des charges, plus l'injection dans un dispositif est efficace plus la tension de seuil est faible (Figure 47).

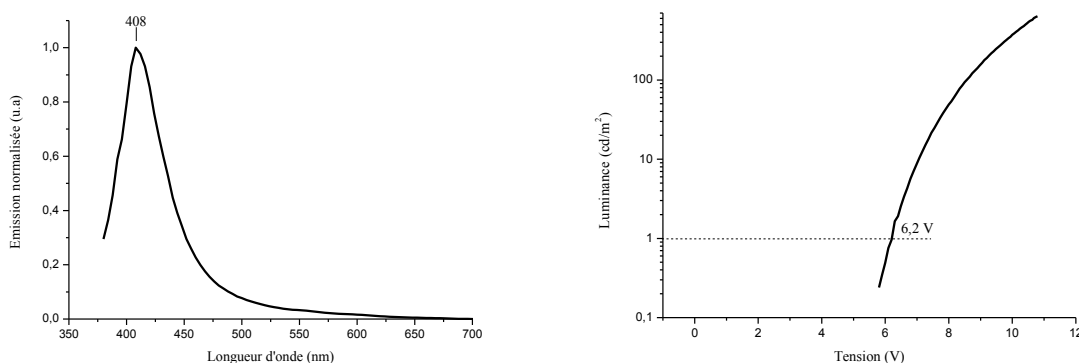


Figure 47 : Spectre d'EL ($J = 15 \text{ mA/cm}^2$) (gauche) et courbe luminance/tension (droite) pour le dispositif OLED à base de **4-Ph-SBF**

Ainsi, les dispositifs non dopés ne reflètent pas réellement l'émission de la matrice seule dans la couche émissive, l'émission provenant majoritairement du TCTA. L'analyse des performances des dispositifs non dopés n'apporte pas d'information sur le comportement des matrices en OLEDs. Toutefois on peut noter que l'introduction des groupements pyridines et pyrimidine permet de réduire la tension de seuil de 1 V pour les dérivés 4-SBF (6,2 V pour **4-Ph-SBF** contre 5,2 V pour **4-4Py-SBF**) et de 0,9 V pour les dérivés 2-SBF (5,7 V pour **2-Ph-SBF** contre 4,8 V pour **2-5Pm-SBF**). Ainsi, les groupements pyridines et pyrimidine facilitent l'injection des charges dans l'EML comparé au groupement phényle. Les grandeurs caractéristiques des dispositifs sont résumées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Grandeurs caractéristiques des dispositifs non dopés

EML	V _{on} (V)	CE (cd/A)		PE (lm/W)		EQE (%)		L _{max} (cd/m ²) (J)
	L = 1	J = 1	J = 10	J = 1	J = 10	J = 1	J = 10	
9,9'-SBF	4,6	1,7	1,8	1,0	0,8	0,6	0,6	393 (170)
4-Ph-SBF	6,2	1,3	1,3	0,6	0,5	0,4	0,4	357 (220)
4-2Py-SBF	6,6	0,7	0,7	0,3	0,2	0,2	0,2	207 (230)
4-3Py-SBF	5,6	0,8	0,9	0,4	0,3	0,3	0,3	103 (180)
4-4Py-SBF	5,2	0,8	1,0	0,4	0,4	0,3	0,3	84 (170)
4-5Pm-SBF	5,3	0,6	0,7	0,3	0,3	0,2	0,2	45 (160)
2-Ph-SBF	5,7	1,2	1,2	0,6	0,5	0,4	0,4	556 (240)
2-4Py-SBF	4,9	0,8	0,8	0,4	0,4	0,2	0,3	107 (150)
2-5Pm-SBF	4,8	0,6	0,7	0,3	0,3	0,3	0,3	118 (150)

a : en cd/m², **b** : en mA/cm²

b) Diodes vertes

Tous les dispositifs PhOLED dopés à l'Ir(ppy)₃ présentent une émission d'EL verte caractéristique, avec deux maxima à 516 et 540 nm. Cela indique que le transfert des excitons de la matrice vers le dopant phosphorescent est total, avec l'émission unique du dopant. En moyenne, les dispositifs dopés sont dix à vingt fois plus performants que les dispositifs non dopés, le système matrice-dopant permet donc un gain très significatif des performances. Les performances varient suivant les matrices de 10,6 % (**4-Ph-SBF**) d'EQE à 15,7 % (**4-4Py-SBF**) pour un taux de dopage de 10 % en Ir(ppy)₃. La différence majeure entre les dérivés 2-SBF et 4-SBF est observable sur les tensions de seuil celle-ci est abaissée de 0,4 V pour les dérivés 4-SBF (3,8 V pour **4-Ph-SBF** contre 3,4 pour **4-4Py-SBF**). Pour les dérivés 2-SBF, l'abaissement est plus important avec une différence de 0,8 V entre **2-Ph-SBF** (3,9 V) et **2-4Py-SBF** (3,1 V). Cette différence de performances peut être attribuée à la LUMO plus basse

pour les dérivés 2-SBF comparé aux dérivés 4-SBF, ce qui facilite l'injection des charges dans l'EML, d'où une tension de seuil plus faible. Les groupements pyridines et pyrimidine ont donc permis un gain important des performances comparé aux dérivés purement hydrocarbonés (Ph-SBF).

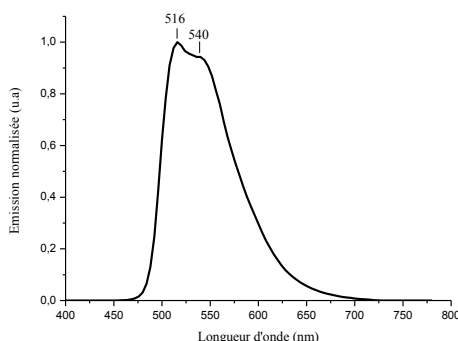


Figure 48 : Spectre d'EL à base de **4-4Py-SBF** dopé à l'Ir(ppy)₃ à J= 15 mA/cm²

Avec l'augmentation du taux de dopage, on observe une diminution des performances pour tous les dispositifs. Par contre l'évolution de la luminance ne suit pas forcément cette règle, suivant les matrices utilisées, l'augmentation du taux de dopage conduit soit à l'augmentation de la luminance, soit à sa diminution. La meilleure PhOLED dopée à l'Ir(ppy)₃ est constituée de la matrice **4-4Py-SBF** avec 10 % de taux de dopage, on atteint ainsi un EQE de 15,7 %, et une efficacité de courant de 56,8 cd/A.

Tableau 11 : Grandeurs caractéristiques des dispositifs dopés Ir(ppy)₃ des dérivés 4-SBF

EML	V _{on} (V)	CE (cd/A)		PE (lm/W)		EQE (%)		Lmax (cd/m ²) (J)
	L = 1 ^a	J = 1 ^b	J = 10 ^b	J = 1 ^b	J = 10 ^b	J = 1 ^b	J = 10 ^b	
9,9'-SBF + 9%	3,4	34,1	33,1	21,1	15,9	10,7	8,7	18610 (190)
4-Ph-SBF + 10%	3,8	48,9	41,1	26,6	17,6	14,5	10,6	26420 (240)
4-Ph-SBF + 18%	3,8	36,3	32,8	20,5	14,6	11,0	8,7	19750 (200)
4-2Py-SBF + 9%	3,9	59,0	47,3	31,0	20,0	16,6	12,8	25830 (220)
4-2Py-SBF + 20%	3,9	47,9	43,4	27,0	19,4	14,5	11,9	27640 (180)
4-3Py-SBF + 10%	3,6	57,3	55,5	32,3	25,5	18,7	14,9	22360 (170)
4-3Py-SBF + 19%	3,9	51,1	49,2	27,8	19,5	15,4	12,8	22280 (150)
4-4Py-SBF + 11%	3,4	63,4	56,8	33,9	23,1	19,3	15,7	27530 (140)
4-4Py-SBF + 22%	3,6	56,8	52,2	31,5	22,1	17,5	14,5	28970 (150)
4-5Pm-SBF + 9%	3,7	56,6	50,5	25,9	17,9	17,2	13,8	28610 (150)
4-5Pm-SBF + 19%	3,8	50,0	46,2	23,6	16,8	14,9	12,5	24960 (150)

a : en cd/m², **b** : en mA/cm²

Tableau 12 : Grandeurs caractéristiques des dispositifs dopés Ir(ppy)₃ des dérivés 2-SBF

EML	V _{on} (V)	CE (cd/A)		PE (lm/W)		EQE (%)		L _{max} (cd/m ²) (J)
	L = 1 ^a	J = 1 ^b	J = 10 ^b	J = 1 ^b	J = 10 ^b	J = 1 ^b	J = 10 ^b	
2-Ph-SBF + 10%	3,9	52,9	43,2	28,3	18,0	15,4	11,3	27990 (210)
2-Ph-SBF + 20%	3,9	40,1	35,7	21,8	15,5	11,9	9,5	20220 (160)
2-4Py-SBF + 10%	3,3	56,3	51,9	31,8	22,3	17,3	14,3	22300 (120)
2-4Py-SBF + 19%	3,6	39,2	35,2	22,1	14,9	11,5	9,6	14370 (110)
2-5Pm-SBF + 9%	3,1	56,7	51,4	32,6	22,6	17,1	14,2	30480 (160)
2-5Pm-SBF + 20%	3,2	51,3	45,8	31,7	21,7	15,0	12,6	29290 (170)

a : en cd/m², b : en mA/cm²

A cause des faibles performances en OLED non dopées, nous n'avons pas pu commenter l'évolution de la luminance, de l'efficacité énergétique et de l'efficacité de courant en fonction de la densité de courant (Figure 49). On peut séparer l'évolution des performances suivant deux cas :

- La luminance augmente avec la densité de courant, cependant l'augmentation est plus forte dans les faibles densités de courant et cette augmentation s'atténue à haut courant.
- Les efficacités PE et CE ont des maxima lorsque $J \approx 0$ et décroissent avec l'augmentation de la densité de courant.

Ces dispositifs émettent donc plus de lumière à haute densité de courant, alors que leur efficacité est maximale vers des basses densité de courant.

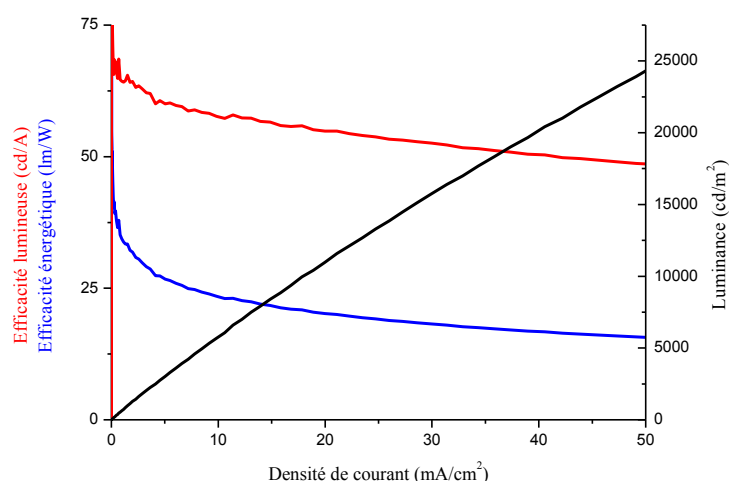


Figure 49 : Performances du dispositif PhOLED dopées Ir(ppy)₃ à base de 4-4Py-SBF

c) Diodes bleues

Concernant les dispositifs à base de Flrpic, nous pouvons séparer l'étude suivant deux cas : les matrices dérivées du 4-SBF et les matrices dérivées du 2-SBF. En effet, dans le spectre d'EL du **4-4Py-SBF**, une seule émission est observée avec deux maxima à 476 et 500 nm provenant de l'émission du Flrpic (Figure 50). En revanche le spectre d'EL du **2-4Py-SBF** contient deux émissions avec toujours les maxima du Flrpic à 476 et 500 nm, mais également l'émission du TCTA à 404 nm (Figure 50). Cette différence trouve son explication dans l'énergie de l' E_T trop basse pour les dérivés 2-SBF ($\sim 2,58$ eV) par rapport à l' E_T du Flrpic (2,64 eV). Ainsi, tous les excitons triplets ne sont pas transférés jusqu'au Flrpic, et sont perdus en désactivation non radiative. Par conséquent, les dispositifs dopés Flrpic à base de matrices substituées en position 2 ne fonctionnent pas, ce qui conduit à des performances très faibles (Tableau 14).

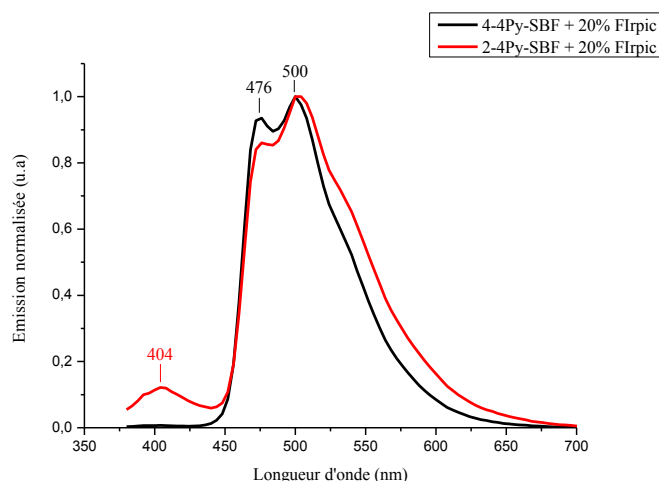


Figure 50 : Spectres d'EL à base de **4-4Py-SBF** et **2-4Py-SBF** dopés au Flrpic à $J = 15$ mA/cm²

Les matrices dérivées du 4-SBF conduisent à des performances moyennes, mais l'augmentation du taux de dopage permet d'accroître les performances pour tous les dispositifs. Pour la matrice **4-Ph-SBF**, on passe ainsi d'un EQE_{10%} de 4,6 % et une luminance de 2921 cd/m² ; à un EQE_{20%} de 6,4 % et une luminance de 4022 cd/m². D'une manière générale, les groupements pyridines et pyrimidine ne permettent pas un gain de performances par rapport au **4-Ph-SBF**. Par contre, ces groupements pyridines et pyrimidine permettent une baisse de la tension de seuil (4,2 V pour **4-4Py-SBF**) de 0,6 V par rapport au **4-Ph-SBF** (4,8 V). Cet abaissement du Von est lié à l'abaissement de la LUMO, grâce aux groupements pyridines et pyrimidine, ce qui facilite l'injection des charges dans l'EML.

La meilleure diode de la série est basée sur le **9,9'-SBF** comme matrice hôte avec 20% de dopage en FIrpic, les performances atteintes sont de 7,1 % en EQE, une luminance maximale de 4354 cd/m², et une efficacité de courant de 28,8 cd/A. Cela est surprenant que la meilleure diode soit obtenue avec le **9,9'-SBF**, on s'attendait comme pour les diodes vertes à avoir les meilleures performances avec une matrice basée sur le 4-SBF. Cette observation peut s'expliquer par l'écart plus réduit entre les E_T de la matrice et du dopant. Pour les diodes vertes, l'écart entre les dérivés 4-SBF (E_T ~ 2,77 eV) et l'Ir(ppy)₃ (E_T = 2,40 eV) est de 0,37 eV ; ce gap élevé empêche des processus d'annihilation triplet-triplet entre le dopant et la matrice. En revanche pour les diodes bleues, le gap se réduit à 0,13 eV (E_T FIrpic : 2,64 eV), le gap plus contraint peut permettre des phénomènes d'annihilation triplet-triplet entre le dopant et la matrice. Pour le **9,9'-SBF** (E_T : 2,89 eV), le gap avec le FIrpic est plus important (0,25 eV), ce qui empêche plus fortement les processus d'annihilation triplet-triplet ; d'où des performances plus élevées pour le **9,9'-SBF**. Les performances sont moins élevées que dans le cas des diodes dopées avec l'Ir(ppy)₃.

Tableau 13 : Grandeurs caractéristiques des dispositifs dopés FIrpic des dérivés 4-SBF

EML	V _{on} (V)	CE (cd/A)		PE (lm/W)		EQE (%)		Lmax (cd/m ²) (J)
	L = 1 ^a	J = 1 ^b	J = 10 ^b	J = 1 ^b	J = 10 ^b	J = 1 ^b	J = 10 ^b	
9,9'-SBF + 9%	3,9	25,7	23,1	14,7	10,3	7,7	5,7	3150 (60)
9,9'-SBF + 19%	4,0	30,6	28,8	16,7	12,2	9,6	7,1	4354 (70)
4-Ph-SBF + 10%	4,8	19,1	17,6	8,9	6,5	6,5	4,6	2921 (80)
4-Ph-SBF + 19%	4,6	27,8	25,4	13,1	9,2	8,4	6,4	4022 (70)
4-2Py-SBF + 9%	4,8	24,5	20,1	11,0	7,4	7,0	5,2	2715 (60)
4-2Py-SBF + 19%	5,0	16,9	16,6	7,5	5,8	5,4	4,2	2160 (60)
4-3Py-SBF + 10%	4,7	18,9	15,7	8,6	5,5	5,4	3,7	1575 (50)
4-3Py-SBF + 20%	4,5	20,7	18,6	10,3	7,3	6,2	4,7	2600 (60)
4-4Py-SBF + 10%	4,3	16,9	15,0	8,9	6,1	5,0	3,8	1687 (60)
4-4Py-SBF + 19%	4,2	24,8	22,1	13,1	9,0	7,3	5,5	2470 (60)
4-5Pm-SBF + 10%	4,5	15,1	14,3	7,4	5,3	4,6	3,6	1405 (50)
4-5Pm-SBF + 19%	4,1	22,4	21,3	11,6	8,3	7,0	5,3	2071 (50)

a : en cd/m², **b** : en mA/cm²

Tableau 14 : Grandeurs caractéristiques des dispositifs dopés FIrpic des dérivés 2-SBF

EML	V _{on} (V)	CE (cd/A)		PE (lm/W)		EQE (%)		Lmax (cd/m ²) (J)
	L = 1 ^a	J = 1 ^b	J = 10 ^b	J = 1 ^b	J = 10 ^b	J = 1 ^b	J = 10 ^b	
2-4Py-SBF + 11%	5,0	0,5	0,5	0,3	0,2	0,2	0,2	126 (210)
2-4Py-SBF + 20%	4,8	0,7	0,6	0,4	0,3	0,3	0,2	189 (130)

a : en cd/m², **b** : en mA/cm²

2) Matrices à caractère donneur

a) Diodes non dopées

Comme pour les matrices à caractère accepteur, les performances des OLED non dopées sont très faibles et l'émission provient du TCTA. On note toutefois que les performances avec la diode utilisant la matrice **4-PhCz-SBF** sont trois à quatre fois plus élevées que pour toutes les autres matrices (EQE : 1,3 %). Ce qui semble indiquer une bonne injection des charges dans la couche émissive, et également qu'une bonne injection des trous.

Tableau 15 : Grandeurs caractéristiques des dispositifs non dopés

EML	V _{on} (V)	CE (cd/A)		PE (lm/W)		EQE (%)		L _{max} (cd/m ²) (J)
	L = 1 ^a	J = 1 ^b	J = 10 ^b	J = 1 ^b	J = 10 ^b	J = 1 ^b	J = 10 ^b	
4-TMxPh-SBF	7,4	0,3	0,3	0,1	0,1	0,4	0,3	242 (140)
4-PhCz-SBF	4,2	4,1	4,7	2,2	1,9	1,4	1,3	638 (160)

a : en cd/m², **b** : en mA/cm²

b) Diodes vertes

Les performances des dispositifs PhOLED dopés Ir(ppy)₃ sont bonnes mais restent inférieures aux meilleures matrices à caractères accepteurs. On atteint ainsi un EQE de 11,1 % pour **4-TMxPh-SBF** et 11,5 % pour **4-PhCz-SBF** avec un taux de dopage de 10%. Cependant, contrairement aux observations faites pour les matrices acceptrices, les performances augmentent avec l'accroissement du taux de dopage en Ir(ppy)₃, on atteint ainsi un EQE_{20%} de 12,9 % avec **4-PhCz-SBF**. En outre, la luminance décroît avec l'augmentation du taux de dopage, on passe d'une luminance maximale de 30620 (10% en Ir(ppy)₃) à 21860 cd/m² (20% en Ir(ppy)₃) pour **4-PhCz-SBF**.

Tableau 16 : Grandeurs caractéristiques des dispositifs dopés Ir(ppy)₃

EML	V _{on} (V)	CE (cd/A)		PE (lm/W)		EQE (%)		L _{max} (cd/m ²) (J)
	L = 1 ^a	J = 1 ^b	J = 10 ^b	J = 1 ^b	J = 10 ^b	J = 1 ^b	J = 10 ^b	
4-TMxPh-SBF + 10%	4,2	57,6	43,0	27,9	16,6	15,6	11,1	21820 (130)
4-TMxPh-SBF + 20%	4,2	49,4	44,4	26,4	18,8	14,8	12,3	20570 (110)
4-PhCz-SBF + 10%	3,8	51,5	44,8	26,6	18,0	15,3	11,5	30620 (240)
4-PhCz-SBF + 20%	3,6	48,7	44,9	28,5	20,6	14,8	12,9	21860 (180)

a : en cd/m², **b** : en mA/cm²

La meilleure diode de cette série est obtenue en combinant la matrice **4-PhCz-SBF** et 20% d'Ir(ppy)₃, on atteint ainsi un EQE de 12,9 %, une PE de 20,6 lm/W et une LE de 44,9 cd/A à J = 10 cd/m².

c) Diodes bleues

Pour **4-TMxPh-SBF**, l'augmentation du taux de dopage permet un accroissement des performances (EQE_{10%} : 6,2 % et EQE_{20%} : 7,8 %) et de la luminance maximale (L_{max10%} : 3035 cd/m² et L_{max20%} : 4018 cd/m²). On observe également une diminution de la tension de seuil avec l'accroissement du taux de dopage (V_{on10%} : 4,5 V et V_{on20%} : 4,0 V), ce qui montre que le FIrpic facilite l'injection des charges dans l'EML. C'est pratiquement tout le contraire que l'on observe avec **4-PhCz-SBF**, l'augmentation du taux de dopage en FIrpic entraîne une diminution des performances, et une augmentation de la tension de seuil. Seule la luminance maximale augmente lorsque le taux de dopage s'élève (Tableau 17).

Tableau 17 : Grandeurs caractéristiques des dispositifs dopés FIrpic

EML	V _{on} (V)	CE (cd/A)		PE (lm/W)		EQE (%)		Lmax (cd/m ²) (J)
	L = 1 ^a	J = 1 ^b	J = 10 ^b	J = 1 ^b	J = 10 ^b	J = 1 ^b	J = 10 ^b	
4-TMxPh-SBF + 9%	4,5	13,9	14,3	7,3	6,1	7,8	6,2	3035 (60)
4-TMxPh-SBF + 20%	4,0	22,9	19,7	12,7	8,2	11,9	7,8	4018 (70)
4-PhCz-SBF + 10%	3,7	26,7	25,1	15,6	11,5	8,2	6,6	5555 (90)
4-PhCz-SBF + 18%	3,8	23,4	24,1	13,4	10,6	7,8	6,2	6098 (80)

a : en cd/m², **b** : en mA/cm²

La meilleure diode de la série est obtenue avec **4-TMxPh-SBF** et 20% de dopage en FIrpic, ce qui conduit à des performances de 7,8 % en EQE.

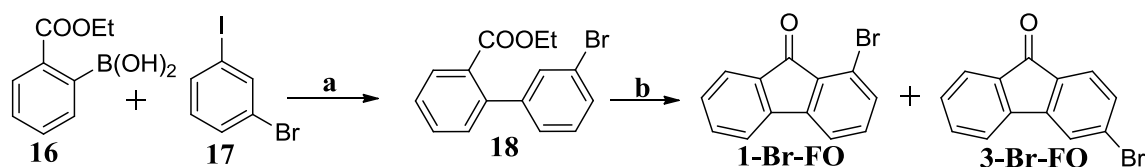
Pour conclure sur les applications en OLED et PhOLED, nous pouvons grâce aux nombreux dispositifs réalisés tirer plusieurs conclusions :

- L'architecture de nos dispositifs non dopés ne permet pas d'observer l'émission de nos matrices, on observe en effet celle du TCTA. Toutefois, ces dispositifs nous renseignent sur la facilité d'injection des charges des matrices grâce à la tension de seuil.
- Toutes nos matrices sont adaptées à une utilisation avec un dopant vert, avec un transfert des excitons efficace de la matrice vers le dopant phosphorescent. La substitution avec les groupements pyridines et pyrimidine du **9,9'-SBF** a permis d'améliorer fortement les performances des diodes, ceci quelque soit la position de substitution.

- Seules les matrices basées sur le 4-SBF fonctionnent avec le dopant phosphorescent bleu grâce à leurs E_T élevés, les matrices basées sur le 2-SBF possèdent un E_T trop bas pour fonctionner. Toutefois, le gap entre l' E_T des dérivés 4-SBF et celui du dopant bleu est trop faible ce qui peut conduire à de l'annihilation triplet-triplet.

V) Travaux complémentaires sur les 1-SBF

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 1, la position 1 de substitution du SBF représente un intérêt particulier, tant au niveau du défi synthétique pour accéder à cette position, que par les propriétés inconnues que confère cette substitution. Dans cette optique, nous avons brièvement cherché une voie de synthèse rapide, simple et efficace pour créer une 1-halogéno-fluorénone. Les voies de synthèses développées dans la littérature se basent sur une approche régiosélective, le but étant de former uniquement une 1-halogéno-fluorénone. En effet, par exemple la cyclisation du biphenyle (**18**) peut conduire à la formation de la **1-Br-FO** mais également à la **3-Br-FO**. Notre approche synthétique s'est basée sur la recherche et la maîtrise des conditions de cyclisation du biphenyle (**18**) pour former majoritairement si possible la **1-Br-FO**.



a : K_2CO_3 , $Pd(dppf)Cl_2$, THF, 59%; **b** : Voir tableau 18

Schéma 7 : Synthèse de la **1-Br-FO** et **3-Br-FO**

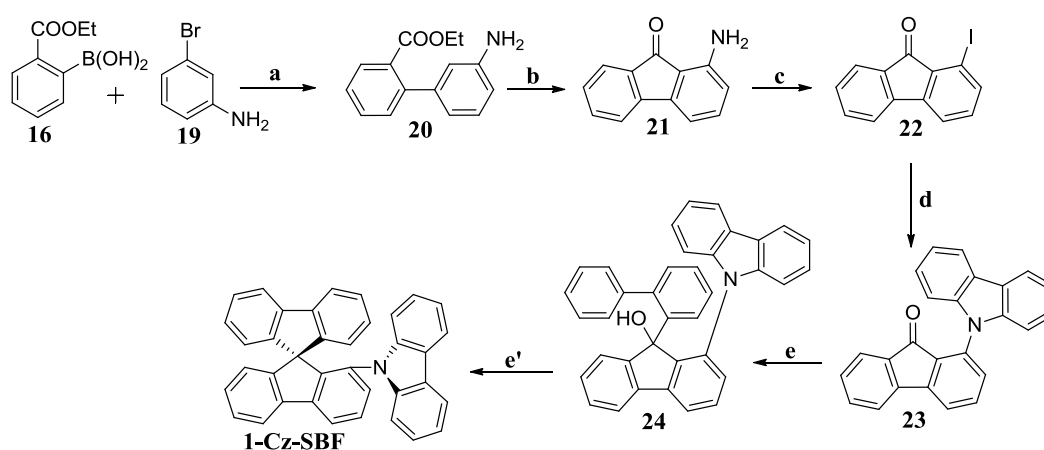
Le biphenyle (**18**) est synthétisé à partir des composés (**16**) et (**17**) par une réaction de couplage de Suzuki sélective, avec un rendement de 59 %. Différents paramètres de cyclisation du biphenyle (**18**) ont été étudiés : le temps de réaction, le type d'acide utilisé, la température de réaction et enfin l'utilisation ou non d'un solvant. Le suivi RMN proton de la réaction de cyclisation du biphenyle (**18**) a montré une influence directe du temps de réaction ainsi que de la température sur le ratio de formation de la **1-Br-FO** (Tableau 18). Réalisée dans des conditions douces (60 °C) pendant un assez temps long (5 h), la cyclisation de (**18**) conduit à la formation d'un mélange équimolaire en **1-Br-FO** et **3-Br-FO**. Tandis que des conditions drastique (100 °C) sur un temps très court, conduisent à la formation majoritaire de

l'isomère **1-Br-FO** (8/2). Il est désormais possible d'envisager une séparation des deux isomères et d'obtenir en quantité importante la **1-Br-FO**.

Tableau 18 : Condition de cyclisation du biphenyle (**18**) étudiées

Acide	MsOH							
Solvant	Aucun							
Température	40°C	60°C					80°C	100°C
Temps de réaction	1h	1h	2h	3h	4h	5h	1h	10 min
Biphenyle (18) restant	95%	58%	26%	15%	10%	traces	Aucun	Aucun
3-Br-FO	traces	24%	43%	43%	47%	45%	23%	20%
1-Br-FO	~5%	76%	57%	57%	53%	55%	77%	80%

Afin de comprendre le mécanisme de la réaction, nous avons décidé de modifier l'atome de brome du biphenyle (**18**) par un atome d'iode. La taille et le nuage électronique plus élevé de l'iode comparé au brome peuvent influencer sur la stabilisation du carbocation créé lors de la cyclisation, c'était du moins notre hypothèse.



a : Pd(dppf)Cl₂, K₂CO₃, DMF, 130 °C, 41 % ; **b** : 1,2-dichlorobenzène, MsOH, 130°C, 64 % ; **c** : NaNO₂, HCl, KI, H₂O, 0°C, 40 % ; **d** : Cu₂O, TMEDA, K₃PO₄, Cz, 160°C, 77 % ; **e** : 2-iodobiphenyle, *n*-BuLi, THF, -80°C puis **e'** : AcOH, HCl, reflux, 25 %.

Schéma 8 : Synthèse du **1-Cz-SBF**

Pour cela nous avons synthétisé le biphenyle (**20**) par couplage des composés (**16**) et (**19**), avec un rendement de 41 %. Faute de temps la réaction de Sandmeyer n'a pas été effectuée et nous avons utilisé les mêmes conditions de cyclisation du biphenyle (**18**) sur le biphenyle (**20**), ce qui a conduit à la formation exclusive de la 1-amino-fluorénone (**21**). Ce résultat est surprenant, car la formation de la 3-amino-fluorénone n'est pas du tout observée. On obtient ainsi efficacement une fluorénone substitué en position 1. La réaction de

Sandmeyer sur la fluorénone (**21**) permet de synthétiser la 1-iodo-fluorénone (**22**). Ensuite une réaction de couplage de Goldberg catalysée au cuivre permet d'introduire le groupement donneur carbazole sans aucune difficulté, pour former la 1-carbazole-fluorénone (**23**), avec un très bon rendement. Le lithien issu de l'échange halogène-lithium sur le 2-iodo-biphényle est couplé à la fluorénone (**23**), conduisant au fluorénol (**24**) correspondant. Finalement, la cyclisation intramoléculaire aromatique en milieu acide permet d'obtenir le 1-carbazole-SBF (**1-Cz-SBF**), en six étapes (Schéma 8).

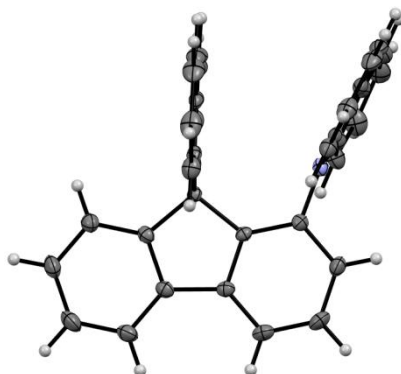


Figure 51 : Structure cristallographique du 1-Cz-SBF

Les premières analyses ont été réalisées et la structure du **1-Cz-SBF** a été confirmée par cristallographie (Figure 51). On peut observer clairement que le carbazole est quasiment co-faciale au fluorène non substitué, tel qu'attendu.

La spectroscopie optique (Figure 52) montre un spectre d'absorption en solution dans le cyclohexane du **1-Cz-SBF** quasi identique à celui du **4-PhCz-SBF**, avec deux bandes à 338 et 324 nm liées au fragment carbazole, deux bandes à 311 et 276 nm liées aux unités fluorènes. En émission le spectre est défini, image miroir du spectre d'absorption avec un faible déplacement de Stokes avec des maxima à 347 et 359 nm. A basse température dans le 2-méthyl-THF, la première bande de phosphorescence est mesurée à 436 nm soit une énergie de l'état triplet de 2,84 eV. La position 1 grâce au lien *méta* permet ainsi de rompre plus efficacement la conjugaison que la position 4 (lien *ortho*) du SBF. Cela montre l'intérêt important de cette position pour un nouveau design prometteur de matrices hôtes à haut état triplet.

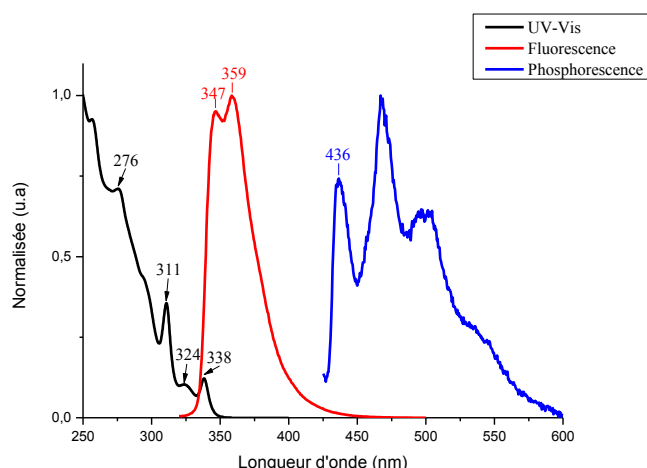


Figure 52 : Spectres d'absorption et émission de **1-Cz-SBF** dans le cyclohexane ($\lambda_{\text{exc}} = 290$ nm à TA, 320 nm à 77K)

Cette étude préliminaire sur la position de substitution 1 du SBF a démontré un potentiel important tant au niveau synthétique, que pour les futures applications. Toutefois, l'utilisation de cette position de substitution pour créer des émissions excimériques requiert le choix d'un substituant adapté et nécessitera sûrement de nombreux essais.

VI) Bibliographie

1. Thiery, S.; Tondelier, D.; Declairieux, C.; Seo, G.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Metivier, R.; Poriel, C., *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2 (21), 4156-4166.
2. Front Matter. In *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2008; pp I-XVIII.
3. Dabestani, R.; Ivanov, I. N., *Photochem. Photobiol.* **1999**, 70 (1), 10-34.
4. Hong, S. Y.; Kim, D. Y.; Kim, C. Y.; Hoffmann, R., *Macromolecules* **2001**, 34 (18), 6474-6481.
5. Jiang, Z.; Yao, H.; Zhang, Z.; Yang, C.; Liu, Z.; Tao, Y.; Qin, J.; Ma, D., *Org. Lett.* **2009**, 11 (12), 2607-2610.
6. Fan, C.; Chen, Y.; Gan, P.; Yang, C.; Zhong, C.; Qin, J.; Ma, D., *Org. Lett.* **2010**, 12 (24), 5648-5651.
7. Jang, S. E.; Joo, C. W.; Jeon, S. O.; Yook, K. S.; Lee, J. Y., *Org. Electron.* **2010**, 11 (6), 1059-1065.
8. Jang, S. E.; Joo, C. W.; Yook, K. S.; Kim, J.-W.; Lee, C.-W.; Lee, J. Y., *Synth. Met.* **2010**, 160 (11-12), 1184-1188.
9. Dong, S.-C.; Gao, C.-H.; Zhang, Z.-H.; Jiang, Z.-Q.; Lee, S.-T.; Liao, L.-S., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14 (41), 14224-14228.
10. Wu, C. C.; Lin, Y. T.; Chiang, H. H.; Cho, T. Y.; Chen, C. W.; Wong, K. T.; Liao, Y. L.; Lee, G. H.; Peng, S. M., *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81 (4), 577-579.
11. Liu, C.; Gu, Y.; Fu, Q.; Sun, N.; Zhong, C.; Ma, D.; Qin, J.; Yang, C., *Chem. Eur. J.* **2012**, 18 (43), 13828-13835.
12. Jeon, S. O.; Lee, J. Y., *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (10), 4233-4243.
13. Miyaura, N.; Suzuki, A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, (19), 866-867.

14. Romain, M.; Thiery, S.; Shirinskaya, A.; Declairieux, C.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Métivier, R.; Poriél, C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (4), 1176-1180.
15. Li, Y. H.; Lim, E. C., *Chem. Phys. Lett.* **1971**, *9* (6), 514-516.
16. Nijegorodov, N. I.; Downey, W. S., *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (22), 5639-5643.
17. Adachi, C.; Kwong, R. C.; Djurovich, P.; Adamovich, V.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R., *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79* (13), 2082-2084.
18. Wong, K.-T.; Chen, Y.-M.; Lin, Y.-T.; Su, H.-C.; Wu, C.-c., *Org. Lett.* **2005**, *7* (24), 5361-5364.
19. Birks, J. B., *Reports on Progress in Physics* **1975**, *38* (8), 903.
20. Valeur, B., *Invitation à la fluorescence moléculaire*. de boeck: 2004.
21. Liptay, W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8* (3), 177-188.
22. (a) Lippert, E., *Z. Naturforsch.* **1955**, *10*, 541; (b) Mataga, N.; Kaifu, Y.; Koiz, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, *29*, 465.
23. Ooshika, Y., *J. Phys. Soc. Jpn.* **1954**, *9*, 594.
24. Kulkarni, A. P.; Tonzola, C. J.; Babel, A.; Jenekhe, S. A., *Chem. Mater.* **2004**, *16* (23), 4556-4573.
25. Schenk, H., *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28* (2), 625-628.
26. Bondi, A., *J. Phys. Chem.* **1964**, *68* (3), 441-451.
27. Zhou, X.; He, J.; Liao, L. S.; Lu, M.; Ding, X. M.; Hou, X. Y.; Zhang, X. M.; He, X. Q.; Lee, S. T., *Adv. Mater.* **2000**, *12* (4), 265-269.
28. Yusoff, A. R. B. M.; da Silva, W. J.; Serbena, J. P. M.; Meruvia, M. S.; Hümmelgen, I. A., *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94* (25), 253305.
29. Angell, C. A., *J. Phys. Chem. Solids* **1988**, *49* (8), 863-871.
30. O'Neill, M. J., *Anal. Chem.* **1964**, *36* (7), 1238-1245.
31. Wang, L.; Pan, B.; Zhu, L.; Wang, B.; Wang, Y.; Liu, Y.; Jin, J.; Chen, J.; Ma, D., *Dyes Pigments* **2015**, *114* (0), 222-230.
32. Koyuncu, F. B.; Koyuncu, S.; Ozdemir, E., *Synth. Met.* **2011**, *161* (11-12), 1005-1013.
33. Sarkar, A.; Chakravorti, S., *J. Lumin.* **1998**, *78* (3), 205-211.

Chapitre 3

SBF substitué en position 4 :
Origine de la rupture de
conjugaison et propriétés de
fluorescence, un cas atypique

I) Modulation des propriétés par modification de l'encombrement des aryls.....	130
1) Introduction	130
2) Synthèse.....	131
3) Etude des propriétés	133
a) Structures cristallographiques	133
b) Spectroscopie d'absorption	138
i) Mesures expérimentales	138
ii) Modélisation moléculaire	143
c) Spectroscopie d'émission	147
i) Mesures expérimentales	147
ii) Evolution de l'émission en fonction de la concentration	151
iii) Mesures des déclins de fluorescence	152
iv) Modélisation moléculaire	155
v) Mesure de l'énergie de l'état triplet.....	159
d) Etude des propriétés électrochimiques	161
II) Modulation des propriétés par la suppression de l'encombrement induit par l'aryle....	165
1) Introduction	165
2) Synthèse.....	166
i) Synthèse.....	166
ii) Etude des propriétés RMN	167
3) Etude des propriétés	168
a) Structures cristallographiques	168
b) Spectroscopie d'absorption	170
i) Mesures expérimentales	170
ii) Modélisation moléculaire	172
c) Spectroscopie d'émission	174
i) Mesures expérimentales	174
ii) Mesures des déclins de fluorescence	175
iii) Mesures de l'énergie de l'état triplet	175
d) Etude des propriétés électrochimiques	176
III) Modulation des propriétés par modification de la planarisation du terphényl <i>ortho</i>	178
1) Introduction	178
2) Synthèse.....	179
i) Synthèse.....	179
ii) Etude des propriétés RMN	184

3)	Etude des propriétés	185
a)	Structures cristallographiques	185
b)	Spectroscopie d'absorption	188
i)	Mesures expérimentales	188
ii)	Modélisation moléculaire	189
c)	Spectroscopie d'émission	190
i)	Mesures expérimentales	190
ii)	Mesure des déclins de fluorescence	191
iii)	Mesures de l'énergie de l'état triplet	192
iv)	Modélisation moléculaire	193
d)	Etude des propriétés électrochimiques	196
IV)	Conclusion	198
V)	Perspectives	198
VI)	Bibliographie	199

I) Modulation des propriétés par modification de l'encombrement des aryls

1) Introduction

Nous avons vu dans le chapitre 2 que les propriétés optiques des 4-SBF et 2-SBF étaient totalement différentes. Nous avons trouvé une explication pour la spectroscopie d'absorption en constatant que les dérivés du **9,9'-SBF** substitués en position 4 possèdent un angle dièdre entre l'aryle substituant et le fluorène substitué plus élevé que dans les dérivés 2-SBF, entraînant une rupture de conjugaison. Cet angle plus élevé pour les 4-SBF trouvait son explication par les fortes répulsions stériques et les liaisons C-H très courtes entre l'aryle et le fluorène. Cependant, les propriétés d'émissions des dérivés 4-SBF restent énigmatiques. La fluorescence est déstructurée et fortement décalée vers le rouge, les durées de vie des états excités plus longues, les rendements quantiques moindres par rapport aux dérivés 2-SBF. Ces caractéristiques d'émissions anormales pour les dérivés 4-SBF sont aussi retrouvées dans la littérature mais sans y trouver aucune explication ou hypothèse (Figure 1).^{1,2,3}

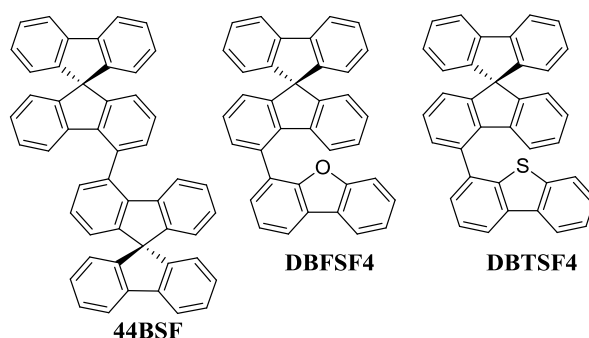


Figure 1 : Molécules dérivés du 4-SBF présentant une fluorescence déstructurée

En effet, les trois molécules présentées Figure 1, présentent un spectre d'émission déstructuré et centré à 373 nm (**44BSF**), 369 nm (**DBFSF4**) et 355 nm (**DBTSF4**), lorsque le **4-Ph-SBF** présente lui un spectre d'émission de même forme centrée à 358 nm. Ces caractéristiques d'émission communes nous ont amené à envisager que ces propriétés d'émission sont caractéristiques d'une émission excimérique.⁴ Ces excimères se formeraient probablement entre l'aryle substituant et le fluorène substitué. Cependant, il est très difficile d'imaginer une interaction intramoléculaire dans ce type de structure qui pourrait conduire à une émission excimérique. En effet, les émissions excimériques intramoléculaires sont généralement observées dans des systèmes π cofaciaux.⁵ Nous avons donc décidé d'introduire des aryles induisant une gêne stérique supplémentaire afin de rompre si possible totalement la conjugaison entre l'aryle substituant et le fluorène (Figure 2), afin d'étudier l'influence sur les propriétés de fluorescence.

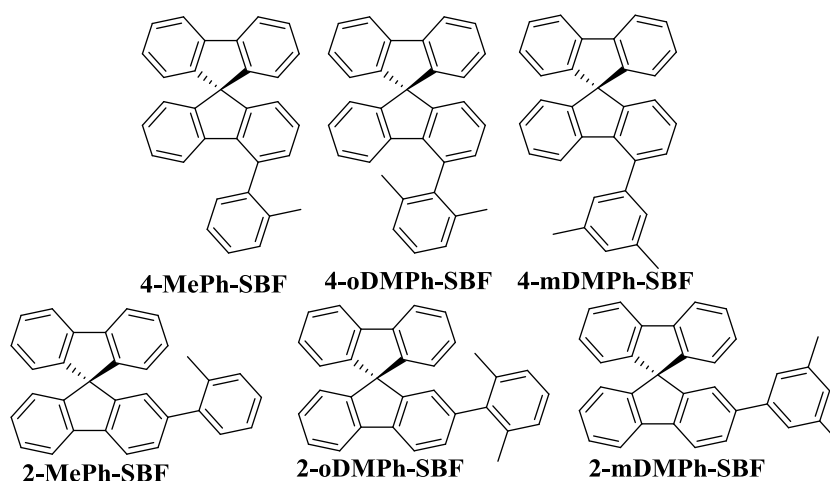
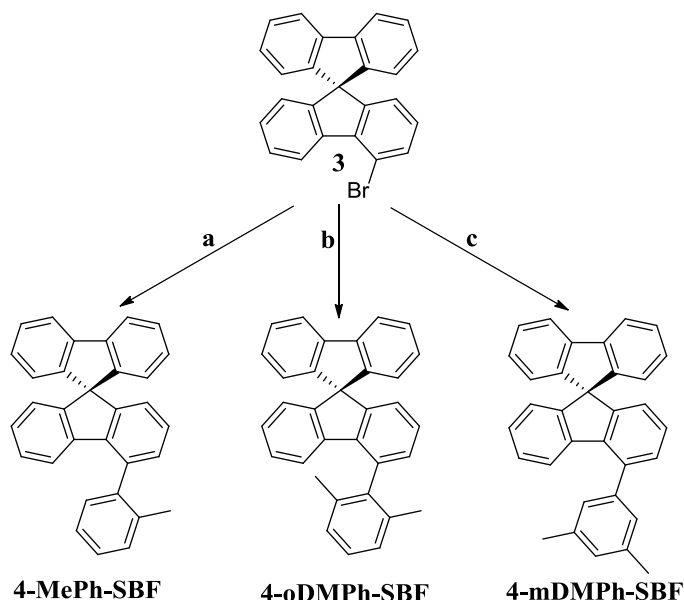


Figure 2 : Molécules cibles avec modification de l'encombrement stérique de l'aryle

Ce chapitre plus fondamental, sera dédié à la compréhension des phénomènes de fluorescence des dérivés 4-SBF à travers l'étude d'une série de molécules diversement substituées.

2) Synthèse

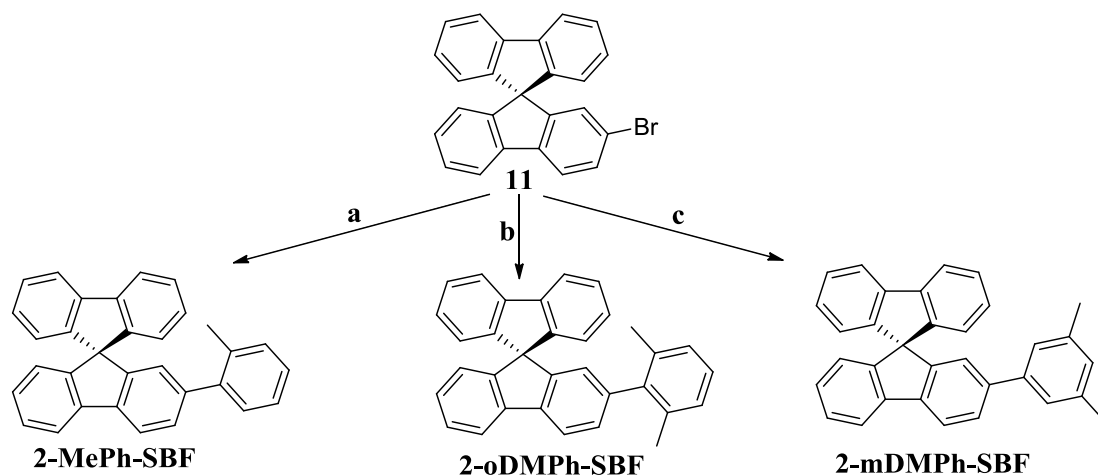
Pour la synthèse des molécules, nous avons réutilisé le couplage de Suzuki pallado-catalysé à partir de nos deux plateformes halogénées **4-Br-SBF (3)** et **2-Br-SBF (11)** pour y greffer nos divers aryles encombrés (Schéma 1).



a : K_2CO_3 , $Pd(dppf)Cl_2$, acide *ortho*-tolylboronique, DMF, $150^\circ C$, 53%; **b** : PCy_3 , K_3PO_4 , $Pd(dba)_2$, acide 2,6-diméthylphénylboronique, xylènes, $130^\circ C$, 58%; **c** : K_2CO_3 , $Pd(dppf)Cl_2$, acide 3,5-diméthylphénylboronique, DMF, $150^\circ C$, 86%.

Schéma 1 : Synthèses du **4-MePh-SBF**, **4-oDMPh-SBF** et **4-mDMPh-SBF**

Pour l'introduction de l'*ortho*-tolyle sur le 4-SBF, nous avons utilisé notre méthode classique de couplage utilisée dans le chapitre 2 avec le Pd(dppf)Cl₂ comme catalyseur. La réaction s'effectue entre l'acide *ortho*-tolylboronique et le **4-Br-SBF (3)** pour donner le composé **4-MePh-SBF** avec un rendement de 53%. La présence du méthyle en *ortho* du phényle dans l'acide *o*-tolylboronique entraîne une gêne stérique importante et diminue fortement les rendements de synthèse par rapport au phényle non substitué (91% pour **4-Ph-SBF**), cependant puisqu'aucune application en dispositif n'est prévue pour ces molécules les quantités nécessaires pour les analyses peuvent être plus faibles. Pour le couplage entre l'acide 3,5-diméthylphénylboronique et le **4-Br-SBF (3)** nous avons utilisé la méthode classique avec Pd(dppf)Cl₂ comme catalyseur pour former **4-mDMPh-SBF** avec un bon rendement de 86%. L'introduction du fragment 2,6-diméthylphényl sur la position 4 du **9,9'-SBF** a été encore plus difficile en raison de son caractère fortement encombré (deux méthyles en position *ortho*). Ici, les conditions classiques de couplage avec Pd(dppf)Cl₂ n'ont conduit à aucun couplage entre l'acide 2,6-diméthylphénylboronique et le **4-Br-SBF (3)**. La nouvelle méthode de couplage mise en jeu utilise le palladium (0) bis(dibenzylidèneacétone) (Pd(dba)₂) comme catalyseur qui est très adapté aux substrats encombrés,⁶ l'ajout de ligand tricyclohexylphosphine est ici obligatoire. Dans ces conditions, le couplage s'effectue correctement et conduit à la formation du **4-oDMPh-SBF** avec un rendement de 58%.



a : K₂CO₃, Pd(dppf)Cl₂, acide *ortho*-tolylboronique, DMF, 150°C, 51%; **b :** PCy₃, K₃PO₄, Pd(dba)₂, acide 2,6-diméthylphénylboronique, xylènes, 130°C, 26%; **c :** K₂CO₃, Pd(dppf)Cl₂, acide 3,5-diméthylphénylboronique, DMF, 150°C, 53%.

Schéma 2 : Synthèses du **2-MePh-SBF**, **2-oDMPh-SBF** et **2-mDMPh-SBF**

Pour la synthèse des dérivés 2-SBF (Schéma 2), nous avons utilisé les mêmes méthodes de couplage que pour leurs équivalents 4-SBF. Pour **2-MePh-SBF** et **2-mDMPh-**

SBF, nous nous sommes servi de notre méthode classique de couplage avec Pd(dppf)Cl₂ comme catalyseur pour coupler l'acide *o*-tolylboronique et l'acide 3,5-diméthylphénylboronique sur le **2-Br-SBF (11)** avec des rendements de 51% et 53% respectivement. La réaction conduisant au **2-oDMPH-SBF** a utilisé le catalyseur Pd(dba)₂, pour coupler l'acide 2,6-diméthylphénylboronique avec le **2-Br-SBF (11)** avec un rendement de 26%.

Ici, l'analyse comparative des RMN protons des composés n'a pas grand intérêt, les déplacements chimiques des composés restent compris dans la gamme de déplacement du **9,9'-SBF** entre 7,9 et 6,6 ppm.

3) Etude des propriétés

a) Structures cristallographiques

Avant d'étudier les propriétés optiques de ces nouvelles molécules, nous nous sommes intéressés à leurs structures cristallines afin d'observer l'influence de la position et de la nature du substituant sur l'angle dièdre entre l'aryle et le fluorène. Pour les six composés, des monocristaux ont été obtenus par croissance à partir d'une solution de dichlorométhane/méthanol ou dichlorométhane pur, par une lente évaporation des solvants. Les structures des composés **4-MePh-SBF**, **4-oDMPH-SBF**, **4-mDMPH-SBF**, **2-MePh-SBF**, **2-oDMPH-SBF** et **2-mDMPH-SBF** ont été confirmées par diffraction au rayon X sur monocristaux (Figure 3 et Figure 4). Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté dans les représentations et les atomes de carbone sont représentés en gris.

4-MePh-SBF cristallise dans un système triclinique P-1, deux molécules similaires sont dans la maille. **4-oDMPH-SBF** cristallise dans un système monoclinique P21/c avec une seule molécule et une molécule de dichlorométhane dans la maille. **4-mDMPH-SBF** cristallise dans un système orthorhombique avec une seule molécule dans la maille. **2-MePh-SBF** cristallise dans un système monoclinique Cc, avec une seule molécule dans la maille. **2-oDMPH-SBF** cristallise dans un système orthorhombique P21cn, avec une seule molécule dans la maille. Finalement **2-mDMPH-SBF** cristallise dans un système monoclinique Pc, et cette fois deux molécules quasi identiques sont présentes dans la maille.

Comme dans le chapitre 2, les grandeurs caractéristiques auxquelles nous nous sommes intéressées sont : la déformation des deux fluorènes (le substitué et le non substitué), l'orthogonalité du corps SBF, et surtout l'angle dièdre entre l'aryle et le fluorène substitué.

Pour une meilleure lisibilité les données mesurées ont été résumées dans le Tableau 1.

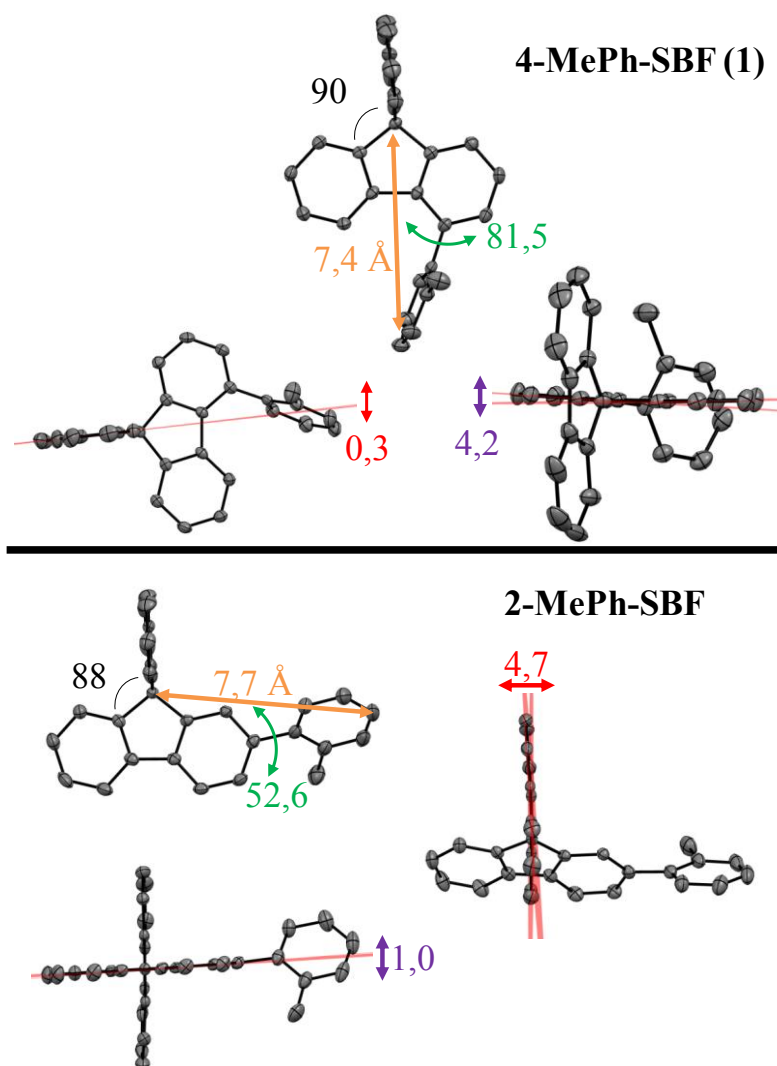


Figure 3 : Structures cristallographiques du **4-MePh-SBF** et **2-MePh-SBF** en ellipsoïde (50% de probabilité)

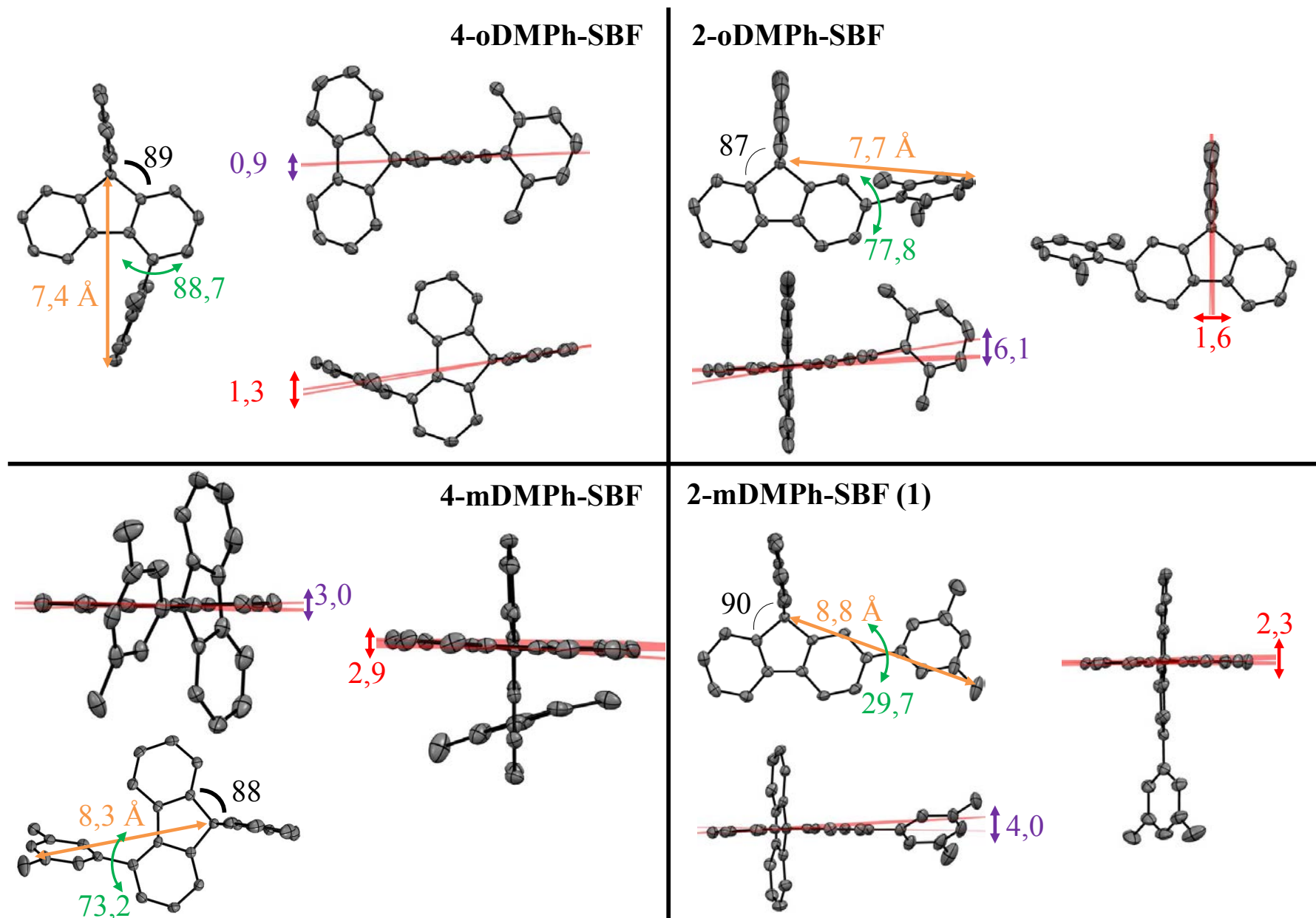


Figure 4 : Structures cristallographiques du 4-oDMPH-SBF, 4-mDMPH-SBF, 2-oDMPH-SBF et 2-mDMPH-SBF en ellipsoïde (50% de probabilité)

Pour les six composés, la valeur de l'angle spiro (angle entre les deux cycles cyclopentadiényle des fluorènes) est comprise entre 87 et 90 °. Ceci montre que, quels que soient la position du substituant et son encombrement, l'orthogonalité du corps SBF est conservée induisant une rupture de conjugaison entre les deux unités fluorènes.

Pour les six molécules, la déformation du fluorène non substitué est faible (comprise entre 1,3 et 4,7 °) et proche des valeurs observées dans le **9,9'-SBF** (1,2 et 4,2 °).⁷ La substitution du premier fluorène par un groupement aryle n'a donc pas d'effet sur le fluorène non substitué.

Concernant la déformation du fluorène substitué, les dérivés 4-SBF présentent une faible déformation de ce dernier (comprise entre 0,9 à 4,2 °) alors que les dérivés 2-SBF présentent une déformation un peu plus importante comprise entre 1,0 à 6,1 °. L'effet inverse avait été observé avec le **4-Ph-SBF** (déformation 12,7 °) et le **2-Ph-SBF** (déformation 7,1°) dans le chapitre 2. La substitution du phényle doit entraîner un effet supplémentaire sur la déformation du fluorène substitué.

L'observation structurale la plus intéressante concerne l'angle dièdre mesuré entre le fluorène et son substituant aryle. Les angles de 81,5 ° et 88,7 ° mesurés pour **4-MePh-SBF** et **4-oDMPH-SBF**, sont beaucoup plus élevés que l'angle dièdre mesuré dans le **4-Ph-SBF** (51°). Dans **4-MePh-SBF** et **4-oDMPH-SBF**, l'unité aryle est donc quasiment perpendiculaire au fluorène substitué. L'unité aryle ne devrait donc pas interagir avec le fluorène. La présence des groupements méthyles en position *ortho* sur le phényle substituant modifie l'angle dièdre de 51 ° dans **4-Ph-SBF** à près de 90° dans le **4-oDMPH-SBF**. Cet angle proche de 90° rappelle l'angle *spiro* mesuré entre les deux fluorènes du **9,9'-SBF**, qui sont complètement isolés électroniquement. Le cas du **4-mDMPH-SBF** est particulier, normalement les deux méthyles situés en méta sur le phényle ne devraient pas entraîner de gêne stérique avec le fluorène. Cependant l'angle dièdre est de 73°, beaucoup plus élevé que dans **4-Ph-SBF** (51°). En observant finement la structure, on ne décèle pas de distance C-H courte entre les méthyles et le fluorène pour influencer sur cet angle. En revanche, nous observons toujours des courtes distances C-H entre l'hydrogène porté par le carbone n 5 du fluorène et l'aryle, (inférieure à la somme des rayons de Van der Waals des deux atomes (2,9 Å)).⁸ Compte tenu de la faible déformation du fluorène substitué (3°), le seul moyen pour limiter l'interaction CH-aryle est d'augmenter l'angle dièdre entre l'aryle et le fluorène (Figure 5).

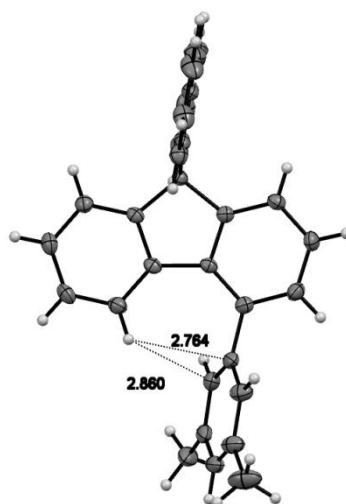


Figure 5 : Interaction moléculaire au sein de **4-mDMPH-SBF**

Les observations structurales faites sur les dérivés 2-SBF, sont aussi très instructives, et permettent de parfaitement analyser l'influence des groupements sur la structure. A notre connaissance ce type d'études pourtant très développées dans la littérature n'a jamais été effectuée de façon systématique sur les dérivés 2-SBF. L'angle dièdre de 37° mesuré sur le **2-Ph-SBF**, augmente à 53° puis à 78° lorsque le phényle est substitué en position *ortho* par un puis deux groupements méthyles. Contrairement à ce qui est observé dans le **4-oDMPH-SBF** avec un angle dièdre de 88,7°, le phényle n'est pas totalement perpendiculaire au fluorène dans le **2-oDMPH-SBF** (77,8°) qui possède deux méthyles en position *ortho*, laissant la place pour une conjugaison partielle entre l'aryle et le fluorène. C'est une des grandes différences entre les dérivés 2-SBF et 4-SBF. Ainsi, dans **4-MePh-SBF** et **4-oDMPH-SBF**, c'est le cumul de la gêne stérique apportée par les groupements méthyles placés en *ortho* sur le phényle substituant et de la gêne stérique de la position 4 du SBF (lien *ortho*) qui induit un angle dièdre plus élevé pour les dérivés 4-SBF comparé aux dérivés 2-SBF. L'angle dièdre mesuré pour le **2-mDMPH-SBF** est de 30°, cet angle à la valeur classique observée pour les dérivés de 2-SBF, les deux méthyles sont trop éloignés du fluorène pour entraîner une gêne stérique. Cela confirme bien que ce sont les méthyles qui sont responsables de la gêne stérique et donc de la modification de l'angle.

Tableau 1 : Résumé des propriétés cristallographiques

	4-MePh-SBF		4-oDMPh-SBF	4-mDMPh-SBF	2-MePh-SBF	2-oDMPh-SBF	2-mDMPh-SBF	
	1	2					1	2
Déformation fluorène non substitué (°)	1,6	0,3	1,3	2,9	4,7	1,6	2,3	2,1
Déformation fluorène substitué (°)	2,9	4,2	0,9	3,0	1,0	6,1	4,0	5,6
Angle spiro (°)	90	90	89	88	88	87	90	89
Angle dièdre (°)	81,5	82,3	88,7	73,2	52,6	77,8	29,7	29,8
Rayon (Å)	7,4	7,4	7,4	8,3	7,7	7,7	8,8	8,8

Le but de cette étude était de moduler l'angle dièdre entre l'aryle et le fluorène par l'ajout d'un ou de plusieurs groupements encombrants en position *ortho*. Cette analyse structurale a permis de mettre en évidence une différence de comportement en fonction de l'encombrement du substituant et de sa position. Pour le **4-oDMPh-SBF**, l'angle dièdre atteint 90 ° du fait de l'encombrement combiné de la position *ortho* des deux groupes méthyles et de la substitution du SBF en position 4 alors que pour le **2-oDMPh-SBF**, l'angle n'atteint que 78 °, les méthyles seuls, même en position *ortho*, n'induisent pas assez d'encombrement stérique pour forcer l'aryle à se mettre perpendiculairement au fluorène. La suite de l'étude va nous permettre d'analyser la relation entre la structure des molécules et leurs différentes propriétés.

- b) Spectroscopie d'absorption
- i) Mesures expérimentales

Pour les dérivés 2-SBF, le spectre d'absorption en solution (Figure 7 b), présente toujours les bandes à 297 et 309 nm, liées aux transitions π - π^* des fluorènes. Et en dessous de 290 nm on retrouve l'absorption du fragment *para*-terphényle et des unités benzéniques.

L'absorption dans la zone de 310 à 350 nm du **2-mDMPh-SBF** et du **2-Ph-SBF** sont totalement identiques avec une bande centrée à 319 nm. En effet les deux méthyles en méta dans **2-mDMPh-SBF** ne gênent pas la rotation du phényle et l'angle dièdre est similaire à celui de **2-Ph-SBF** (30° pour **2-mDMPh-SBF** et 37° pour **2-Ph-SBF**). Ainsi la conjugaison entre le phényle dans les deux molécules est la même d'où une absorption similaire. Le gap optique des deux molécules est quasiment identique (3,70 eV pour **2-Ph-SBF** et 3,71 eV pour **2-mDMPh-SBF**).

Le spectre d'absorption du **2-MePh-SBF** présente une bande d'absorption dans la zone de 310 à 350 nm centrée à 315 nm. Ce déplacement hypsochrome de 4 nm comparé au **2-Ph-SBF** provient directement de la rupture de conjugaison entre le phényle et l'aryle causé par le méthyle en *ortho* qui augmente drastiquement l'angle dièdre à 53°. Par conséquent, le gap optique du **2-MePh-SBF** augmente à 3,82 eV, soit 0,12 eV plus large que celui du **2-Ph-SBF** (3,70 eV).

L'effet est encore plus fort avec le composé **2-oDMPH-SBF** avec une bande à 312 nm, nous avons cette fois-ci un déplacement hypsochrome de 7 nm comparé au **2-Ph-SBF**. L'angle dièdre plus élevé (78°) pour **2-oDMPH-SBF** entraîne une rupture plus importante de la conjugaison entre le phényle et le fluorène, sans toutefois que cette rupture de conjugaison soit totale. L'angle de 78° du **2-oDMPH-SBF** explique que le spectre d'absorption du **2-oDMPH-SBF** ne soit pas confondu totalement avec celui du **9,9'-SBF**. Le gap optique augmente ainsi à 3,89 eV.

L'évolution du coefficient d'extinction de la première bande d'absorption (319, 315 et 312 nm) et de la seconde bande d'absorption à 309 nm du **2-MePh-SBF**, **2-oDMPH-SBF** et **2-mDMPH-SBF**, est parfaitement corrélée avec la valeur de l'angle dièdre mesurée en cristallographie (Figure 6). Ainsi, nous avons une relation affine directe entre la gêne stérique et la rupture de conjugaison induite par les groupements méthyles dans les molécules.

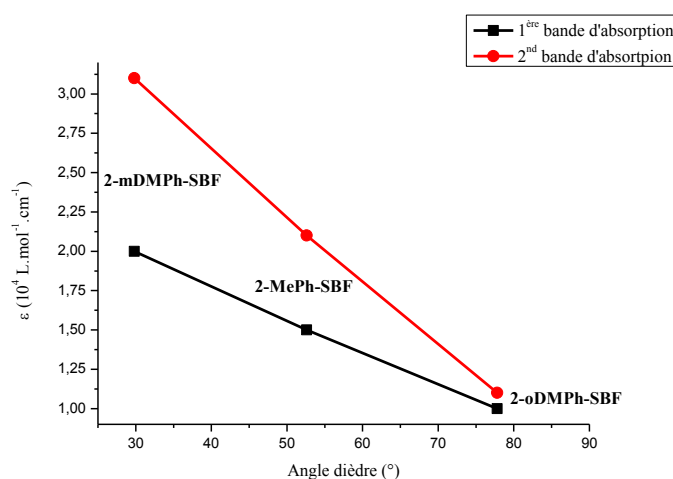


Figure 6 : Evolution des coefficients d'extinctions molaires de la première bande d'absorption et de la seconde bande d'absorption en fonction de l'angle dièdre du **2-MePh-SBF**, **2-oDMPH-SBF** et **2-mDMPH-SBF**

Pour les dérivés 4-SBF, on retrouve dans tous les spectres d'absorption les bandes à 297 nm et 309 nm caractéristiques des transitions π - π^* des fluorènes (Figure 7 a). A plus basse longueur d'onde on retrouve l'absorption des unités benzéniques vers 275 nm. La principale différence entre les molécules se situe encore une fois dans la zone de 310 nm à 350 nm. On peut observer pour le **4-mDMPH-SBF** (courbe rose) que l'épaule à 320 nm est presque aussi intense que dans le cas de **4-Ph-SBF** (courbe rouge). Ainsi, les méthyles situés en méta dans le **4-mDMPH-SBF** n'interfèrent pratiquement pas avec le fluorène et la conjugaison entre l'aryle et le fluorène est quasiment la même que celle observée pour le **4-Ph-SBF**. Malgré un angle dièdre plus élevé pour **4-mDMPH-SBF**, la molécule peut s'arranger pour former les mêmes conformères que **4-Ph-SBF**. Le gap optique de **4-mDMPH-SBF** calculé à 3,84 eV est tout de même légèrement supérieur à celui de **4-Ph-SBF** (3,82 eV).

Pour **4-MePh-SBF** (courbe bleue), l'épaule à 320 nm est très faible, le méthyle en position ortho sur le phényle substituant impacte fortement l'angle dièdre (81,5 °). Ainsi, la conjugaison entre le fluorène et le phényle diminue significativement, empêchant la formation de conformères dans la molécule. Le gap optique de **4-MePh-SBF** est donc élargi à 3,90 eV par rapport à celui du **4-Ph-SBF** (3,82 eV).

L'effet est encore plus impressionnant avec **4-oDMPH-SBF** (courbe verte), les deux méthyles en *ortho* forcent le phényle à se placer perpendiculairement au fluorène. Ainsi, la conjugaison est totalement rompue entre le phényle et le fluorène, ce qui se traduit en absorption par la disparition totale de l'épaule à 320 nm. Le spectre d'absorption du **9,9'-SBF** et du **4-oDMPH-SBF** sont confondus dans la région allant de 290 à 350 nm. Le gap optique de **4-oDMPH-SBF** est donc identique à celui du **9,9'-SBF** soit 3,97 eV. Grâce aux deux groupements méthyles, nous avons donc pu rompre totalement la conjugaison en position 4.

A l'inverse des dérivés 2-SBF, nous ne pouvons corrélérer la modulation de l'angle dièdre avec les coefficients d'extinctions molaires pour les dérivés 4-SBF. Il est en effet difficile de mesurer les ϵ sur l'épaule à 320 nm pour les dérivés 4-SBF.

Les Figure 7 c et d présentent les spectres UV obtenus par calcul en TD-DFT (B3LYP/6-311G+(d,p)). Que cela soit pour les molécules dérivées du 4-SBF ou du 2-SBF, on peut noter que le déplacement de la bande d'absorption à faible énergie suit la même tendance que celle observée sur les spectres d'absorption expérimentaux (Figure 7 a et b). En effet, l'épaule net observé à basse énergie sur les spectres expérimentaux suit le même code

couleur que la bande calculée théoriquement dans la série des dérivés 4-SBF. Dans la série des dérivés 2-SBF, les bandes à 319 nm (**2-PhSBF** et **2-mDMPH-SBF**), 315 nm (**2-MePh-SBF**) et 312 nm (**2-oDMPH-SBF**) observées expérimentalement se retrouvent respectivement à 315, 306 et 300 nm sur les spectres théoriques. Les calculs semblent donc bien modéliser la modulation de la conjugaison induite par la position et l'encombrement du substituant du SBF.

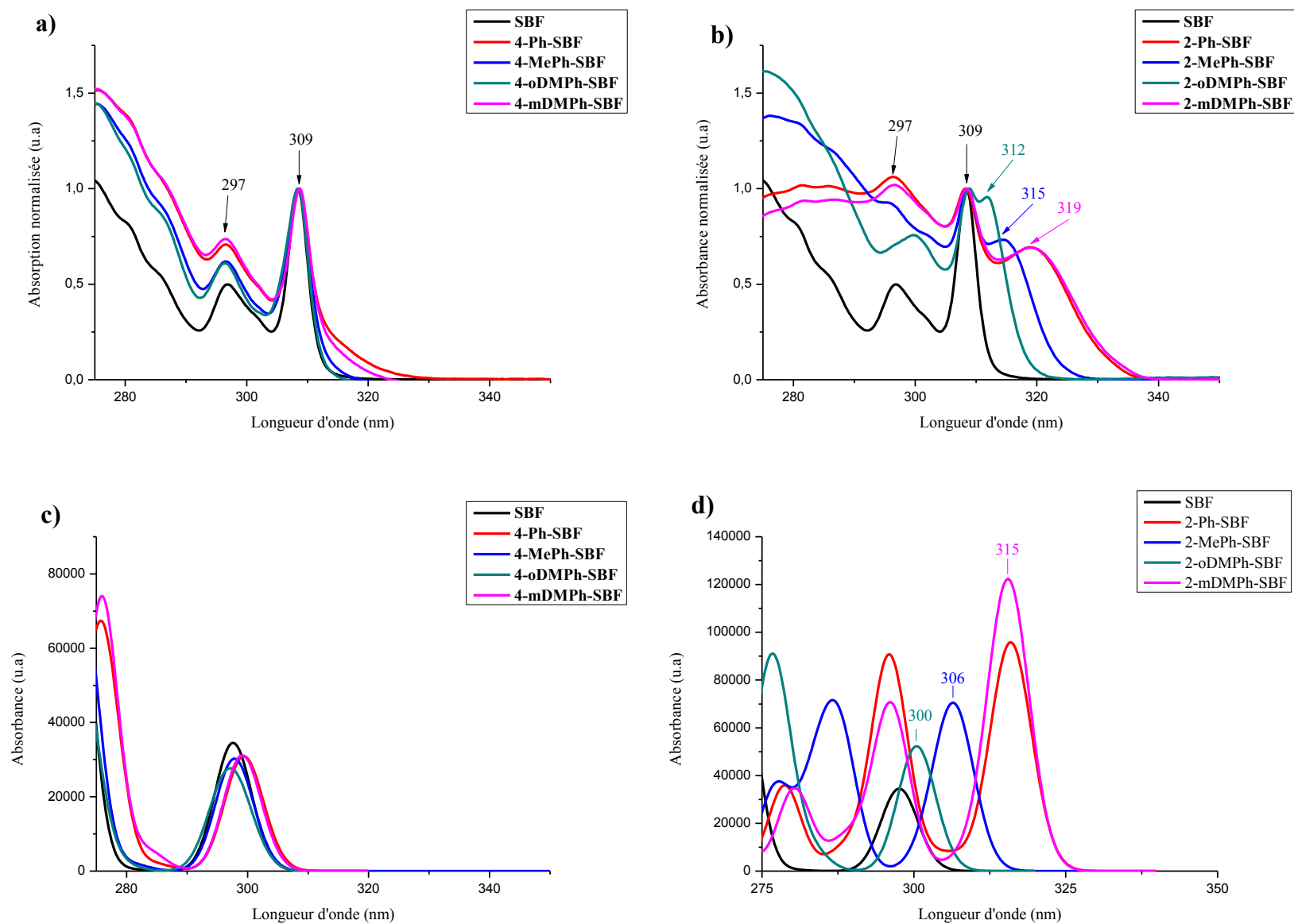


Figure 7 : Spectres d'absorption en solution (haut) et théorique (bas) des 4-SBF (gauche) et des 2-SBF (droite)

Les principales caractéristiques d'absorption sont résumées dans le Tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2 : Résumé des propriétés d'absorption

	λ_{abs} (nm) [$10^4 \epsilon$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)]	Gap _{opt} (nm)/(eV)
4-MePh-SBF	297 [1,0] - 309 [1,7]	317 / 3,90
4-oDMPH-SBF	296 [0,9] - 308 [1,6]	312 / 3,97
4-mDMPH-SBF	296 [1,2] - 309 [1,6]	322 / 3,84
2-MePh-SBF	309 [2,1] - 315 [1,5]	324 / 3,82
2-oDMPH-SBF	300 [0,7] - 309 [1,1] - 312 [1,0]	318 / 3,89
2-mDMPH-SBF	297 [3,0] - 308 [3,0] - 319 [2,0]	334 / 3,71

Pour résumer, les différentes substitution sur les phényles substituant le SBF ont permis de :

- Moduler le déplacement de la première bande d'absorption des dérivés 4-SBF et 2-SBF grâce à la rupture de conjugaison provoquée par l'augmentation de la gêne stérique. La substitution par un seul méthyle en position *ortho* entraîne une rupture de conjugaison intermédiaire entre le phényle non substitué (**2-Ph-SBF** et **4-Ph-SBF**) et l'*ortho*-diméthylphényle (**2-oDMPH-SBF** et **4-oDMPH-SBF**). Il s'agit bien de la présence des méthyles en position *ortho* sur le phényle substituant qui permet de moduler les propriétés d'absorption, les dérivés possédant les méthyles en position *méta* du phényle (**2-mDMPH-SBF** et **4-mDMPH-SBF**) ont des propriétés identiques à leurs homologues phényles non substitués (**2-Ph-SBF** et **4-Ph-SBF**).
- Rompre complètement la conjugaison entre le fluorène et le phényle substituant dans **4-oDMPH-SBF** ; par l'effet combiné de la gêne stérique des méthyles et de la position de substitution 4. Dans **2-oDMPH-SBF**, la gêne stérique des méthyles n'est pas suffisante à elle seule pour rompre totalement la conjugaison.

ii) Modélisation moléculaire

Les calculs de DFT et TD-DFT (B3LYP/6-311G+(d,p)) ont été réalisés afin de mieux comprendre les phénomènes d'absorption.

Pour les dérivés 4-SBF (Figure 8 et Figure 9 colonne gauche), la HOMO est localisée uniquement sur le corps SBF pour tous les composés, tandis que la LUMO est localisée sur le fluorène non substitué pour **4-MePh-SBF** et **4-oDMPH-SBF** et elle est partiellement délocalisée sur le corps SBF pour **4-mDMPH-SBF**. Dans le cas de **4-MePh-SBF**, la LUMO et

LUMO +1 sont dégénérées à -1,25 eV, les LUMO+2 et LUMO+3 sont également dégénérées à -0,85 eV. Pour **4-mDMPH-SBF** seules les LUMO et LUMO+1 sont dégénérées à -1,22 eV ; elles ne sont pas dégénérées pour **4-oDMPH-SBF** mais très proches en énergie. Les niveaux orbitaux n'évoluent donc pas suivant l'encombrement de l'aryle, et au final le gap théorique calculé ne change pas et est de 4,73 eV pour tous les composés. La première transition est une transition entre la HOMO et LUMO pour toutes les molécules, qui se fait à une longueur d'onde de 298,5 nm pour **4-MePh-SBF** et **4-oDMPH-SBF** et à une longueur d'onde plus haute de 299,7 nm pour **4-mDMPH-SBF**. Comme observé pour les autres composés 4-SBF dans le chapitre 2, la force d'oscillateur de cette transition est assez faible avec des valeurs allant de $f : 0,054$ à $0,059$ ($f < 0,07$). Cela est cohérent avec la faible intensité de l'épaule que nous observons dans les spectres d'absorption. La seconde transition est encore une transition HOMO/LUMO+1 pour tous les composés.

On observe mieux l'impact de l'encombrement à partir des calculs théoriques des composés 2-SBF (Figure 8 et Figure 9 colonne droite). Toutefois, pour le composé **2-oDMPH-SBF**, le calcul plaçait le phényle perpendiculairement au fluorène alors que la diffraction par rayons X de la molécule montre un angle dièdre de 78° . Nous avons donc refait les calculs en fixant par défaut à 78° la valeur de cet angle, pour que les résultats soit plus proches de la réalité. Pour le composé **2-MePh-SBF** la HOMO est délocalisée sur l'ensemble de la molécule avec une valeur de -5,93 eV, et la LUMO est située sur le fragment phényle-fluorène avec valeur de -1,36 eV. Le gap théorique est de 4,57 eV. Pour la molécule **2-oDMPH-SBF**, la HOMO est localisée sur le corps SBF avec un niveau de -5,97 eV, plus faible que celui du **2-MePh-SBF** à cause de la perte de conjugaison avec le phényle. La LUMO est localisée sur le fluorène substitué avec une valeur de -1,29 eV plus haute toujours à cause de la perte de conjugaison, la LUMO+1 est quasiment dégénérée à -1,27 eV. Le gap théorique est donc augmenté à 4,68 eV. Pour **2-mDMPH-SBF**, la HOMO et la LUMO sont localisées sur le fragment le plus conjugué : le phényle-fluorène. Avec des niveaux respectifs à -5,80 eV et -1,42 eV, le gap théorique est donc réduit à 4,38 eV à cause de l'extension de la conjugaison *via* le phényle. La première transition est encore une transition HOMO/LUMO à 315,5 nm avec une force d'oscillateur de 0,452. Cette transition HOMO/LUMO est donc décalée d'environ 9 nm par rapport à celle du **2-MePh-SBF** (306,7 nm) et transcrit bien le décalage de la bande d'absorption de 312 nm pour **2-MePh-SBF** à 319 nm pour **2-mDMPH-SBF**.

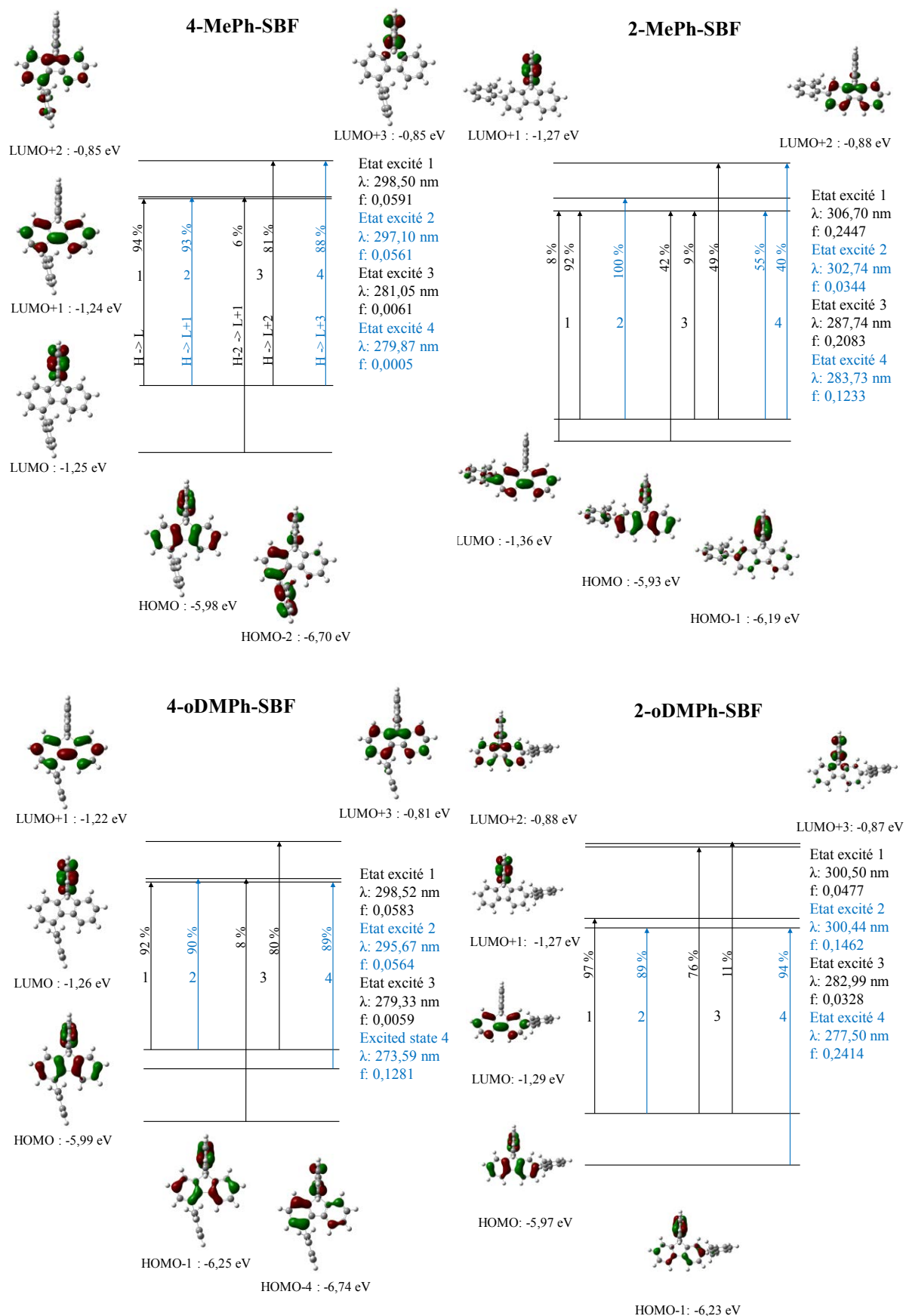


Figure 8 : Diagrammes des orbitales frontières des composés et les quatre premières transitions électroniques, calculées par DFT et TD-DFT (B3LYP / 6-311+G-d,p)), les densités électroniques sont représentées avec un rayon de $0,04 [e \text{ bohr}^{-3}]^{1/2}$

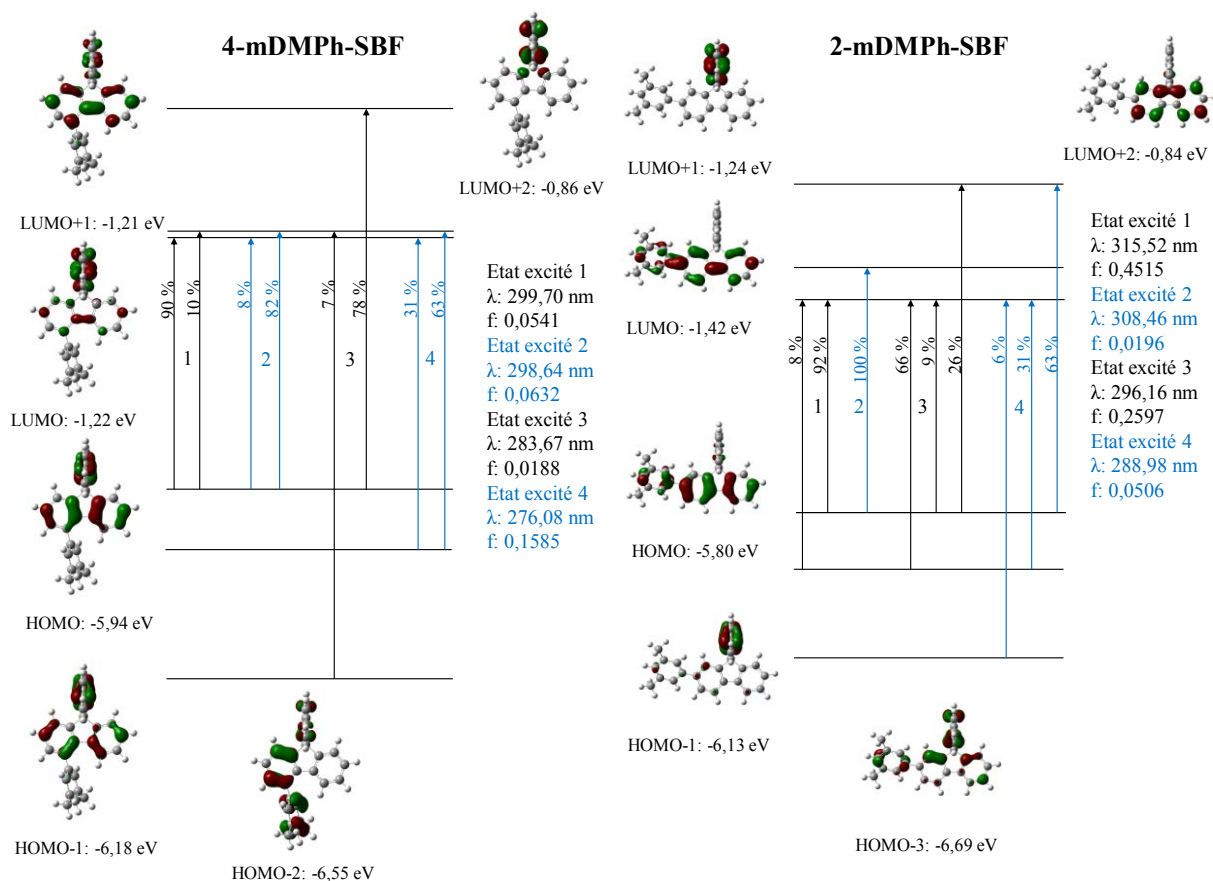


Figure 9 : Diagrammes des orbitales frontières des composés et les quatre premières transitions électroniques, calculées par DFT et TD-DFT (B3LYP / 6-311+G-d,p)), les densités électroniques sont représentées avec un rayon de 0,04 [e bohr⁻³]^{1/2}

Tableau 3 : Résumé des valeurs des niveaux HOMO, LUMO et des énergies des états triplets et singlets (gap) obtenu par les calculs théoriques

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _T (eV)	Gap théorique (eV)
4-MePh-SBF	-5,98	-1,25	2,91	4,73
4-oDMPH-SBF	-5,99	-1,26	2,94	4,73
4-mDMPH-SBF	-5,94	-1,22	2,81	4,72
2-MePh-SBF	-5,93	-1,36	2,76	4,57
2-oDMPH-SBF	-5,97	-1,29	2,93	4,68
2-mDMPH-SBF	-5,80	-1,42	2,60	4,38

Le cas de **2-oDMPH-SBF** est encore particulier, suite à une erreur de modélisation la transition HOMO/LUMO est inversée avec la transition HOMO/LUMO+1. Ces deux transitions sont très proches en longueur d'onde (300,44 et 300,50 nm respectivement), ce qui peut expliquer l'inversion. Cependant, la transition H/L dans **2-oDMPH-SBF** possède bien une forte force d'oscillateur de 0,146 plus faible cependant que les autres composés à cause de la réduction de conjugaison entre le phényle et le fluorène. La seconde transition est bien une transition HOMO/LUMO+1 pour **2-MePh-SBF** et **2-mDMPH-SBF** avec de faibles forces d'oscillateurs ($f < 0,03$). La force d'oscillateur pour la transition H/L+1 est de 0,05 pour **2-oDMPH-SBF**, proche des valeurs observées pour les composés 4-SBF.

c) Spectroscopie d'émission

i) Mesures expérimentales

Les spectres d'émission des quatre dérivés 2-SBF ont la même forme structurées, et image miroir du spectre d'absorption (Figure 10 gauche). Un déplacement hypsochrome est observé, directement lié à l'augmentation de l'encombrement stérique (Figure 10 droite). Le spectre de **2-mDMPH-SBF** est quasiment identique à celui de **2-Ph-SBF**, avec un décalage bathochrome de 2 nm des maxima, observés à 337 et 352 nm respectivement. Le déplacement de Stokes est de 18 nm (1674 cm^{-1}). Et les deux composés possèdent un haut rendement quantique proche de 81 %. Le spectre du **2-MePh-SBF** perd fortement en résolution, et un déplacement hypsochrome des maxima à 328 et 338 nm est aussi observé par rapport à **2-Ph-SBF**. Le déplacement de Stokes baisse à 13 nm (1258 cm^{-1}). A l'état excité, la formation classique de la double liaison entre l'aryle et le fluorène est fortement défavorisée à cause de l'encombrement induit par le méthyle, d'où la perte de structure du spectre d'émission. Le rendement quantique d'émission du **2-MePh-SBF** est de 85 % de conversion des photons.

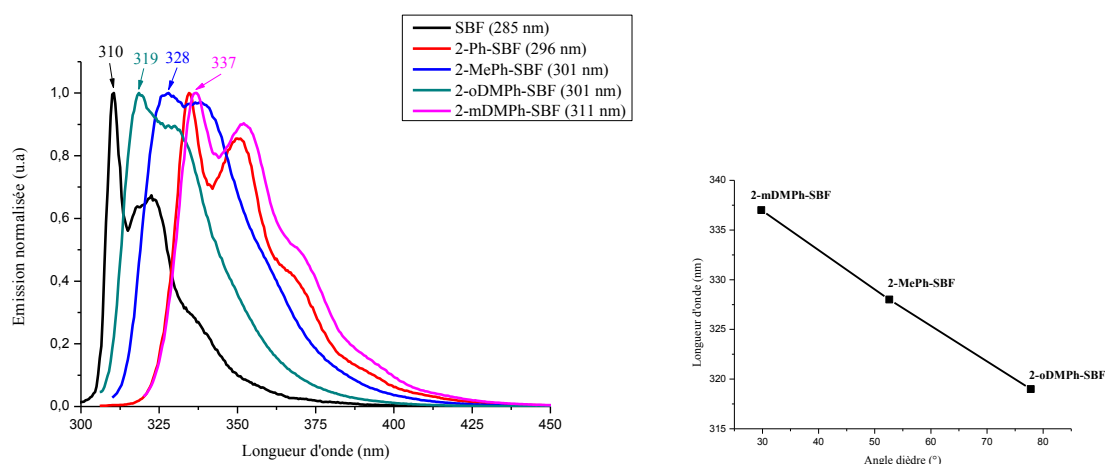


Figure 10 : Spectres d'émission de fluorescence (gauche) et évolution de la transition ($\nu_{0 \rightarrow 0}$) en fonction de l'angle dièdre (droite) du **9,9'-SBF**, **2-Ph-SBF**, **2-MePh-SBF**, **2-oDMPH-SBF** et **2-mDMPH-SBF** dans le cyclohexane

Le spectre d'émission du **2-oDMPH-SBF** est encore moins résolu que le précédent et le décalage hypsochrome est plus prononcé, avec un maximum à 319 nm, décalé de 9 nm vers le rouge par rapport au **9,9'-SBF** dû au fait de la gêne stérique insuffisante pour bloquer totalement la conjugaison par rapport à **2-Ph-SBF**, on note un déplacement hypsochrome de 18 nm dû à la présence des méthyles traduisant là encore la rupture de conjugaison. Le déplacement de Stokes est de 7 nm (703 cm^{-1}). Le rendement quantique reste élevé avec 63% de conversion des photons, mais est le plus faible observé dans la série des dérivés 2-SBF.

Les propriétés d'émission des 2-SBF suivent les observations faites dans l'étude des propriétés d'absorption, à savoir un décalage hypsochrome des maxima d'émission des molécules suivant la gêne stérique apportée par les méthyles (Figure 10 droite). Ces résultats étaient cependant attendus et confirment pour l'instant nos conclusions.

Dans le chapitre précédent, nous avons observé que l'émission des composés 4-SBF était anormalement large et déstructurée avec un fort déplacement bathochrome par rapport aux homologues 2-SBF, incohérent avec la rupture de conjugaison apporté par la position 4. L'étude précise des spectres de fluorescence de l'ensemble des composés va nous permettre ici d'apporter des réponses sur l'origine de ce phénomène. Tout comme son spectre d'absorption, le spectre de fluorescence de **4-mDMPH-SBF** est identique à celui de **4-Ph-SBF** (Figure 11). Le maximum d'émission (358 nm), le déplacement de Stokes ($49 \text{ nm}/4429 \text{ cm}^{-1}$) la largeur à mi-hauteur (56 nm) sont les mêmes que ceux du spectre d'émission du **4-Ph-SBF**.

Le rendement quantique de fluorescence est un peu plus élevé (45% pour **4-mDMPH-SBF** par rapport à 42 % pour **4-Ph-SBF**). Ainsi, **4-mDMPH-SBF** possède des propriétés à l'état excité identiques à celles du **4-Ph-SBF** mettant en évidence que les méthyles en position *mé*ta n'influencent pas les propriétés.

L'encombrement apporté par un méthyle en *ortho* sur le phényle substituant du **4-MePh-SBF** a lui un impact important sur l'émission (Figure 11 courbe bleue). Le spectre d'émission est toujours déstructuré avec un très léger épaulement vers 312 nm, un maximum situé à 337 nm, induisant un déplacement de Stokes réduit à 28 nm (2689 cm^{-1}). La largeur à mi-hauteur de l'émission est également réduite à 49 nm comparé à celle de **4-Ph-SBF** (56 nm). Ainsi, le décalage de l'émission est cohérent avec l'observation faite en absorption où l'épaulement de la bande à 320 nm disparaissait pratiquement. Ce décalage est directement dû à la diminution de la conjugaison entre le phényle et le fluorène induite par la présence du méthyle en position *ortho* du phényle. L'allure partiellement déstructurée et large du spectre d'émission n'est pas encore expliquée mais la gêne stérique due au méthyle en position *ortho* conduit à un spectre d'allure intermédiaire entre celui du **4-Ph-SBF** (phényle non encombré) et celui du **4-oDMPH-SBF** (phényle très encombré). Le rendement quantique est le même que celui de **4-Ph-SBF** avec 42% de conversion des photons.

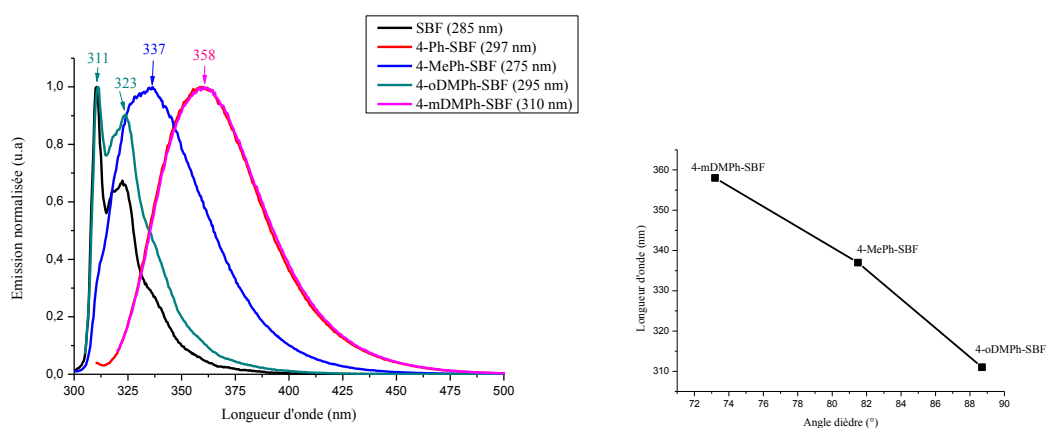


Figure 11 : Spectres d'émission de fluorescence (gauche) et évolution de la transition ($v_{0 \rightarrow 0}$) en fonction de l'angle dièdre (droite) du **4-MePh-SBF**, **4-oDMPH-SBF** et **4-mDMPH-SBF** dans le cyclohexane

Enfin, l'émission de **4-oDMPH-SBF** (Figure 11 gauche, courbe verte) est quasiment identique à celle du **9,9'-SBF** (courbe noire), avec deux maxima à 311 et 323 nm. Le déplacement de Stokes de 2 nm (208 cm^{-1}) est donc identique à celui du **9,9'-SBF**, la largeur de l'émission à mi-hauteur est de 27 nm. Ce résultat est cohérent avec la spectroscopie

d'absorption qui montrait également une absorption identique à celle du **9,9'-SBF**. La diffraction par les rayons X du **4-oDMPH-SBF** avait montré que le phényle *ortho* disubstitué était perpendiculaire au fluorène empêchant une interaction entre le phényle et le corps SBF. Cependant l'émission de **4-oDMPH-SBF** est plus large que celle du **9,9'-SBF** (largeur à mi-hauteur : 19 nm), il y a donc une faible interaction fluorène/phényle à l'état excité qui élargit l'émission. Le rendement quantique n'évolue pas avec 38% de conversion des photons, similaire à celui du **9,9'-SBF**.

Tout comme les dérivés 2-SBF, nous observons une évolution quasi affine entre l'angle dièdre et les propriétés d'émission des dérivés 4-SBF (Figure 11 droite).

Le changement d'allure du spectre d'émission du **4-oDMPH-SBF** par rapport à celui du **4-Ph-SBF** (et d'autres dérivés 4-SBF) permet de valider l'hypothèse d'une émission excimérique de ces derniers. En effet, la structuration du spectre d'émission du **4-oDMPH-SBF** et sa similitude avec le spectre d'émission du **9,9'-SBF** signent une absence totale d'interaction entre le phényle diorthosubstitué et le corps SBF. Il reste toutefois à confirmer la nature de l'émission excimérique des dérivés 4-SBF et le mode de formation de ces excimères.

ii) Evolution de l'émission en fonction de la concentration

Un excimère peut résulter de l'association d'une molécule à l'état excité et d'une autre molécule à l'état fondamental, on parle alors d'un excimère intermoléculaire. Ou bien, un excimère peut se former entre un fragment de molécule à l'état excité et un autre fragment de la même molécule à l'état fondamental, on parle cette fois d'un excimère intramoléculaire.⁴

L'étude des propriétés d'émissions en fonction de la concentration en solution peut permettre de trancher entre la nature inter ou intramoléculaire de l'excimère. En effet, pour un excimère intermoléculaire, la concentration de la molécule en solution va être le facteur principal qui va impacter les propriétés d'émission. A très faible concentration, la formation de l'excimère intermoléculaire a de faible chance de se produire ; on observera plutôt l'émission de la molécule seule⁹. L'augmentation de la concentration va favoriser la formation de l'excimère intermoléculaire, et on observera alors l'émission de l'excimère uniquement. Au contraire pour un excimère intramoléculaire, la concentration n'a pas d'impact sur les propriétés d'émission, même à très faible concentration, cet excimère intramoléculaire peut se former très facilement car il est lié à la structure de la molécule isolée.

Nous avons donc étudié les propriétés d'émission de **4-Ph-SBF** en fonction de la concentration en solution dans le cyclohexane (Figure 12). Les spectres d'émission de **4-Ph-SBF** ne changent pas suivant la concentration en solution (de 10^{-5} à 10^{-3} M) et le maximum reste localisé à 358 nm. La longueur d'onde d'excitation n'a pas d'influence non plus sur les propriétés d'émission suivant les concentrations. Ainsi, l'émission des dérivés 4-SBF ne semble pas provenir uniquement de la formation d'excimères intermoléculaires, mais d'excimères intramoléculaires. La mesure des déclins de fluorescence devrait permettre de valider cette hypothèse.

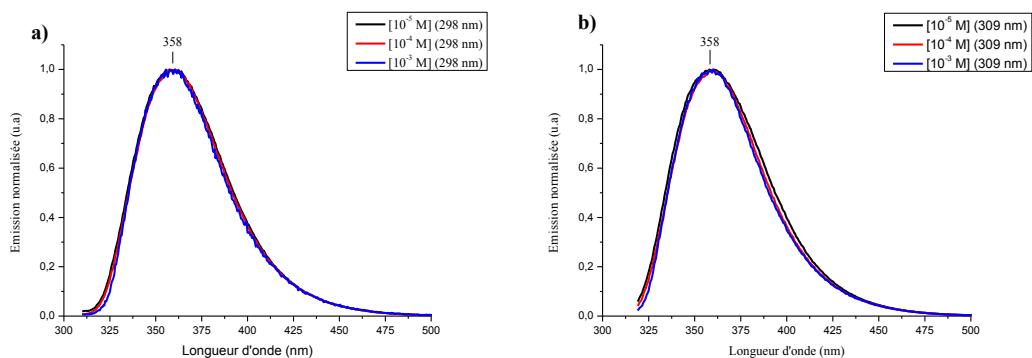


Figure 12 : Spectres d'émission en solution dans le cyclohexane de **4-Ph-SBF** ($\lambda_{\text{exc}} = 298$ nm gauche, $\lambda_{\text{exc}} = 309$ nm droite) suivant différentes concentrations

iii) Mesures des déclins de fluorescence

Nous avons entrepris une analyse détaillée des temps de vie de fluorescence des différentes espèces excitées pour confirmer ou infirmer notre hypothèse sur la formation d'un excimère intramoléculaire pour les 4-SBF. Ces mesures ont également été réalisées sous la direction du Dr Rémi Métivier à l'ENS Cachan. A la différence des précédentes mesures où nous nous contentions de mesurer le temps de vie à une seule longueur d'onde d'émission, nous avons ici effectué une série de mesures sur différentes longueurs d'onde de l'émission de chaque molécule. Les données ont été résumées dans le Tableau 4.

Ainsi pour les dérivés 2-SBF, nous avons des déclins monoexponentiels indiquant l'émission d'un seul état excité, dont la durée de vie ne varie que faiblement selon la longueur d'onde d'émission à laquelle la décroissance est mesurée (Figure 13). Pour **2-mDMPH-SBF**, le temps de vie est de 1,42 ns, très proche de celui observé pour **2-Ph-SBF** (1,56 ns). Avec l'augmentation de la gêne stérique, le temps de vie augmente à 1,80 ns pour **2-MePh-SBF** et 2,89 ns pour **2-oDMPH-SBF**. Les méthyles entraînent une rupture de conjugaison entre l'aryle et le fluorène qui décale l'émission des molécules vers l'émission du **9,9'-SBF** et augmente la durée de vie des états excités qui se rapproche de celle du **9,9'-SBF** (4,6 ns). L'augmentation de la gêne stérique conduit à une modification du fragment émissif qui passe du phényl-fluorène pour le **2-Ph-SBF** au fluorène pour le **2-oDMPH-SBF**.

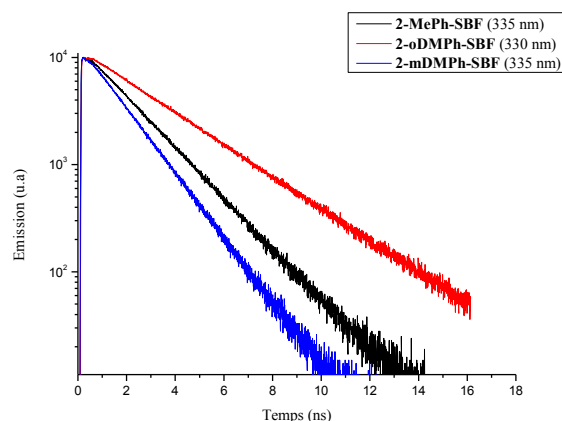


Figure 13 : Déclins de fluorescence des composés 2-SBF, $\lambda_{\text{exc}} = 300 \text{ nm}$

Les durées de vie des états excités des dérivés 4-SBF sont plus longues que celles des dérivés 2-SBF, et également plus compliquées. En effet, les déclins de fluorescence ne sont plus monoexponentiels mais biexponentiels, indiquant l'émission de deux états excités différents (Figure 14).

Pour **4-mDMPH-SBF**, nous déterminons deux durées de vie : une de 3,87 ns majoritaire et une plus courte de 1,42 ns minoritaire. Cependant, la proportion des espèces émissives à l'état excité varie suivant la longueur d'onde de l'émission à laquelle elle est mesurée. A une basse longueur d'onde d'émission (335 nm), la durée de vie longue est responsable à 75% de l'émission, et la durée de vie courte à 25%, soit un ratio de 3:1. Plus on augmente la longueur d'onde d'émission, plus ce ratio augmente, et la proportion de la durée de vie courte diminue. Ainsi, à 415 nm le ratio tombe à 97:3 avec très majoritairement l'émission de l'espèce à la longue durée de vie. Le fait que la proportion de la longue durée de vie augmente fortement avec l'augmentation de la longueur d'onde indique très clairement l'émission d'un excimère.⁴ En effet, si l'on regarde la courte durée de vie de **4-mDMPH-SBF**, celle-ci est exactement la durée de vie de la molécule **2-mDMPH-SBF**. Cela démontre bien le fait qu'électroniquement et en absence d'autres facteurs pouvant influencer sur l'encombrement des phényles, les positions 4 (lien *ortho*) et 2 (lien *para*) sont équivalentes, les deux molécules excitées ont une durée de vie identique. La longue durée de vie de **4-mDMPH-SBF** est 2,7 fois plus importante que la courte durée de vie et correspond à une émission excimérique.

Pour **4-MePh-SBF**, à basse longueur d'onde on mesure une seule durée de vie de 4,16 ns soit 2,3 fois plus élevée que celle de son homologue **2-MePh-SBF** indiquant là encore la durée de vie d'un excimère se formant malgré la gêne stérique du méthyle en position *ortho*. Mais nous observons par contre à plus haute longueur d'onde d'émission, à partir de 375 nm,

l'apparition d'un second temps de vie. Cependant il ne s'agit pas ici d'une durée de vie mais d'un temps de montée ⁴ très court de 49 ps, qui correspond au temps d'établissement d'un excimère dynamique.^{4,10,9} Il s'agit de la preuve directe montrant la formation de l'excimère au sein du **4-MePh-SBF**.

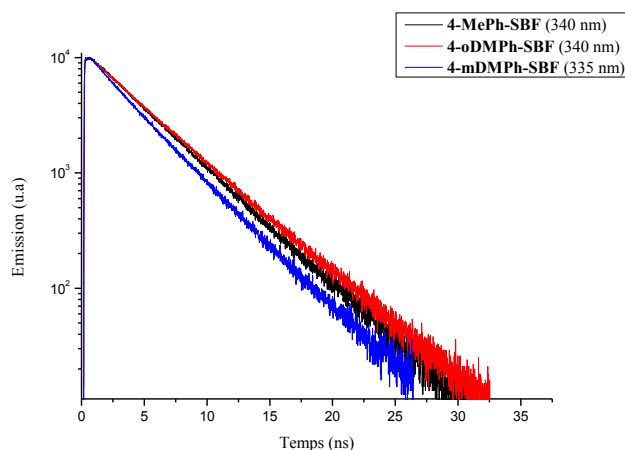


Figure 14 : Déclins de fluorescence des composés 4-SBF, $\lambda_{exc} = 300$ nm

Le cas de **4-oDMPH-SBF** est unique dans la série, on observe à basse comme à haute longueur d'onde deux durées de vie ; l'une de 4,51 ns et l'autre plus courte de 1,50 ns. Cependant, au contraire du **4-mDMPH-SBF**, le ratio entre les temps de vie ne varie pas suivant la longueur d'onde d'émission. Il est important de se rappeler que l'émission de **4-oDMPH-SBF** est pratiquement confondue avec l'émission du **9,9'-SBF**, du fait que le phényle est placé perpendiculairement au fluorène donc sans interaction avec celui-ci. Ainsi la longue durée (4,51 ns) du **4-oDMPH-SBF** est quasiment identique à celle du **9,9'-SBF** (4,60 ns). La petite durée de vie est similaire à celle du **2-Ph-SBF** (1,56 ns) et indique une faible conjugaison entre l'aryle et le fluorène dans **4-oDMPH-SBF** malgré la forte gêne stérique et confirme à nouveau l'équivalence entre la position 4 (lien *ortho*) et la position 2 (lien *para*). L'angle dièdre entre le fluorène et le phényle disubstitué doit légèrement évoluer à l'état excité permettant une petite conjugaison entre l'aryle et le fluorène. Cet effet est aussi visible à travers la largeur à mi-hauteur de l'émission de **4-oDMPH-SBF** (27 nm) qui est plus importante que celle du **9,9'-SBF** (19 nm).

Tableau 4 : Résumé des mesures de temps de vie de fluorescence

	τ (ns) [λ_{em} (nm)]
9,9'-SBF	4,60 [320]
4-Ph-SBF	4,20 [360]
4-MePh-SBF	4,16 [325]
	4,16 [340]
	4,16 [350]
	4,13 (82) ; (-) 0,049 (18) [375]
	4,13 (79) ; (-) 0,049 (21) [385]
4-oDMPH-SBF	4,51 (95%) ; 1,50 (5%) [330]
	4,51 (93%) ; 1,50 (7%) [340]
	4,51 (93%) ; 1,50 (7%) [360]
4-mDMPH-SBF	3,87 (75%) ; 1,42 (25%) [335]
	3,87 (87%) ; 1,42 (13%) [360]
	3,87 (94%) ; 1,42 (6%) [385]
	3,87 (97%) ; 1,42 (3%) [415]
2-Ph-SBF	1,56 []
2-MePh-SBF	1,80 [335]
	1,81 [375]
2-oDMPH-SBF	2,89 [330]
	2,88 [350]
2-mDMPH-SBF	1,42 [335]
	1,43 [375]

iv) Modélisation moléculaire

Nous avons dans la partie expérimentale précédente amené les preuves que l'émission des 4-SBF était due à la formation d'un excimère intramoléculaire au sein de la molécule. Il était cependant difficile de visualiser clairement la formation de cet excimère, les structures obtenues par diffraction au rayon X ne permettant pas de le faire. Nous avons donc effectué des calculs plus avancés pour obtenir une modélisation de l'état excité des molécules. Pour cela nous avons optimisé la structure des molécules lors des calculs de TD-DFT (B3LYP/6-311G(d,p)). La base de calcul a été réduite afin d'économiser du temps de calcul. Par conséquent, les calculs de l'état fondamental ont été refaits dans cette nouvelle base de calcul afin de pouvoir pleinement comparer les deux états.

Les premières observations faites sur la modélisation de l'état excité de **4-Ph-SBF** montrent une forte déformation du fluorène substitué, ainsi qu'une diminution importante de l'angle dièdre du phényle (Figure 15). Le fluorène non substitué n'évolue pas entre l'état fondamental et l'état excité. Comme on s'y attendait, l'excimère se forme entre l'aryle

substituant et le fluorène substitué qui parvient à se déformer fortement pour conduire à cette interaction excimérique.

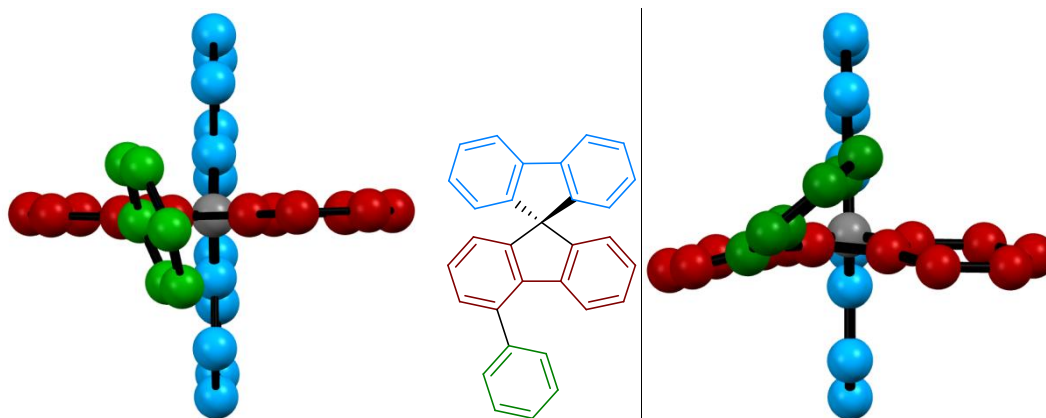


Figure 15 : Modélisation de l'état fondamental (gauche) et excité (droite) de **4-Ph-SBF** en bâtonnets et boules

L'effet est notable lorsque l'on regarde l'ensemble des données acquises sur les composés 4-SBF et 2-SBF. Après avoir indexé les unités benzéniques des fragments phényl-fluorènes (Figure 16), nous avons mesuré les différents angles caractéristiques à l'état fondamental et l'état excité pour chaque molécule :

- L'angle de déformation du fluorène substitué (angle A-B).
- L'angle dièdre entre les phényles A et C
- L'angle dièdre entre les phényles B et C

Pour une meilleure lisibilité les données ont été résumées dans le Tableau 5.

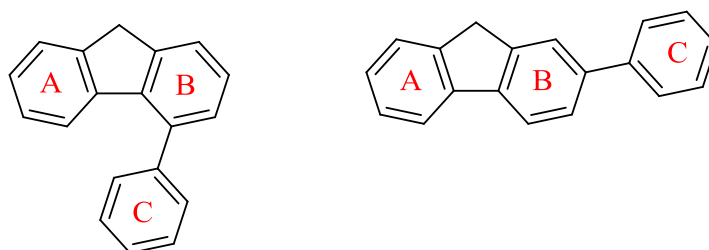


Figure 16 : Indexation des unités phényles pour les 4-SBF et 2-SBF pour les calculs des angles de déformation et angles dièdres

Ainsi, on peut observer qu'à l'état fondamental :

- Les angles dièdres entre les phényles du fluorène (A et B) et le phényle C sont plus importants pour les 4-SBF que pour les 2-SBF, ce qui rejoint les conclusions tirées de l'étude cristallographique.

- Les angles dièdres (A-C et B-C) augmentent bien avec l'accroissement de la gêne stérique apportée par les groupements méthyles que ce soit pour les 4-SBF ou les 2-SBF.
- Les angles dièdres (A-C et B-C) pour les molécules **4-oDMPH-SBF** et **2-oDMPH-SBF** sont de 90°, ce qui rejoint les observations faites lors de l'étude cristallographie pour **4-oDMPH-SBF**. Pour **2-oDMPH-SBF**, nous aurions pu forcer l'angle dièdre à l'état fondamental avec la valeur obtenue en cristallographie (78°) comme lors des calculs de DFT et TD-DFT dans la partie spectroscopie d'absorption. Mais nous n'aurions pas pu alors comparer l'état fondamental avec l'état excité.
- L'angle de déformation du fluorène (A-B) est également plus important dans le cas des 4-SBF comparé aux 2-SBF.

Tableau 5 : Résumé des mesures de déformation et d'angle sur les structures optimisées par calcul DFT et TD-DFT B3LYP/6-311G(d,p)

		4-Ph-SBF	4-MePh-SBF	4-oDMPH-SBF	4-mDMPH-SBF	2-Ph-SBF	2-MePh-SBF	2-oDMPH-SBF	2-mDMPH-SBF
Etat fondamental	Angle A-C (°)	71,96	81,76	89,99	71,60	39,29	59,19	89,99	39,70
	Angle B-C (°)	69,57	81,04	90,00	69,18	39,17	58,78	90,00	39,56
	Angle A-B (°)	3,11	1,15	0,00	3,15	0,12	0,44	0,01	0,19
Etat excité	Angle A-C (°)	45,07	48,73	90,00	43,39	15,91	34,99	51,46	15,70
	Angle B-C (°)	29,13	36,47	90,00	28,49	15,64	34,27	50,84	15,39
	Angle A-B (°)	17,02	14,04	0,00	16,12	0,28	0,80	1,24	0,34

A l'état excité, les 4-SBF ont un comportement radicalement différent de celui des 2-SBF :

- Pour les 4-SBF l'angle de déformation du fluorène (A-B) augmente très fortement pour atteindre une valeur moyenne de 15° sauf pour **4-oDMPH-SBF** pour lequel le fluorène reste plan
- Pour les 2-SBF, l'angle de déformation (A-B) n'évolue pratiquement pas et reste très faible.
- Pour les 4-SBF les angles dièdres (A-C et B-C) diminuent beaucoup, l'angle A-C se maintient à une valeur de 45° environ et l'angle B-C à une valeur de 30°, même dans le cas de **4-MePh-SBF** malgré la gêne stérique. Ces angles dièdres

sont cohérents avec la forte torsion du fluorène. Sauf pour **4-oDMPH-SBF** le phényle est toujours placé à 90° par rapport au fluorène.

- Pour les 2-SBF, on observe également une importante diminution des angles dièdres (A-C et B-C), mais les deux angles dièdres sont cette fois-ci égaux. On observe encore une augmentation de l'angle dièdre en fonction de l'encombrement stérique.

Les calculs théoriques modélisent bien le comportement des 2-SBF observé en spectroscopie, avec une réduction des angles dièdres (A-C et B-C) à de faibles valeurs (~15°) conduisant à un aplanissement de la structure à l'état excité. A l'état fondamental, nous retrouvons les conclusions tirées de l'étude cristallographique, à savoir un angle dièdre qui augmente fortement avec l'encombrement stérique. Pour les 4-SBF, la modélisation moléculaire de l'état excité montre, qu'au contraire des composés 2-SBF, les angles dièdres (A-C et B-C) restent à des valeurs élevées (~30 - 45°) et l'angle de déformation (A-B) augmente ; empêchant un aplanissement du corps terphényl. A cause de la gêne stérique liée à la position 4, on assiste à de fortes déformations pour maximiser un angle dièdre entre le phényle A et C à 45° environ. Ainsi, la modélisation permet de bien montrer la localisation de l'excimère, avec toujours la présence de distance C-C inférieure au rayon de Van der Waals (3,4 Å) à l'état excité (Figure 17).

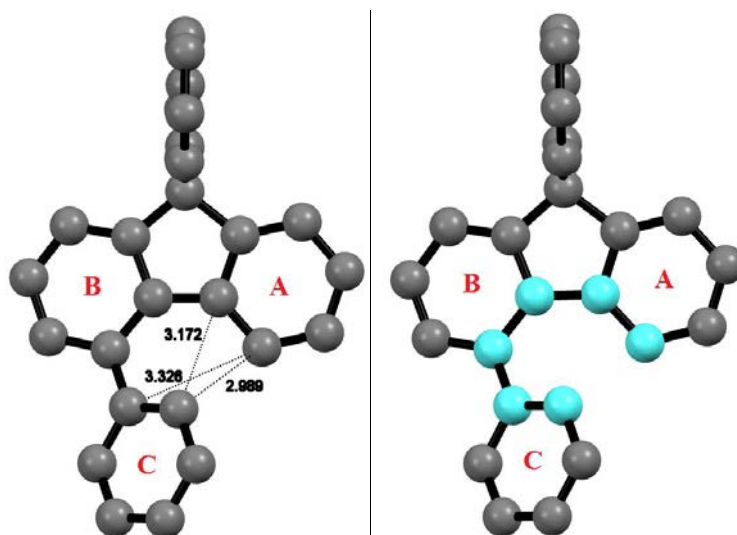


Figure 17 : Mise en évidence des distances carbone-carbone courtes dans la modélisation de l'état excité de **4-Ph-SBF** (gauche) et représentation de l'interaction excimérique sur **4-Ph-SBF** (droite) (en bleu clair)

Ainsi, l'interaction n'est pas totale entre les deux phényles A et C du fragment o-terphényle. Mais il s'agit d'une interaction entre une partie de chaque phényle impliqué dans

l'excimère (Figure 17). Ce qui peut expliquer alors le faible déplacement bathochrome entre les 2-SBF et 4-SBF comparé à des molécules montrant des émissions excimériques plus fortes.^{11,12}

Cette étude théorique couplée à l'étude expérimentale a permis de démontrer que la fluorescence inattendue des composés 4-SBF provenait d'interactions intramoléculaires conduisant à des émissions excimériques, entre l'aryle substituant et le fluorène substitué. Ce travail devrait également apporter un éclairage sur la fluorescence « anormale » constatée dans tous les autres exemples de 4-SBF de la littérature.^{1,2,3}

v) Mesure de l'énergie de l'état triplet

La contribution de phosphorescence du **4-mDMPh-SBF** est comme celle du **4-Ph-SBF**, déstructurée, la première transition de phosphorescence est mesurée à 441 nm, soit un E_T de 2,81 eV (Figure 18). Ici les méthyles semblent interférer sur l'émission de phosphorescence, ce qui n'était pas le cas l'émission de fluorescence (Figure 11). Étonnamment la phosphorescence de **4-MePh-SBF** est structurée et présente un fort déplacement hypsochrome comparé à **4-Ph-SBF**. Le premier pic de phosphorescence est en effet mesurée à 433 nm, soit un haut E_T de 2,86 eV, très proche de celui du **9,9'-SBF** (E_T : 2,87 eV). L'effet du méthyle en position ortho dans **4-MePh-SBF** permet de rehausser l'état triplet de pratiquement 0,1 eV comparé à celui du **4-Ph-SBF** sans modifier fortement les propriétés de fluorescence. Tout comme ses spectres d'absorption et de fluorescence la contribution de phosphorescence de **4-oDMPh-SBF** est identique à celle du **9,9'-SBF**. Le premier pic de phosphorescence est mesuré à 431 nm, soit un E_T de 2,87 eV identique à celui du **9,9'-SBF**.

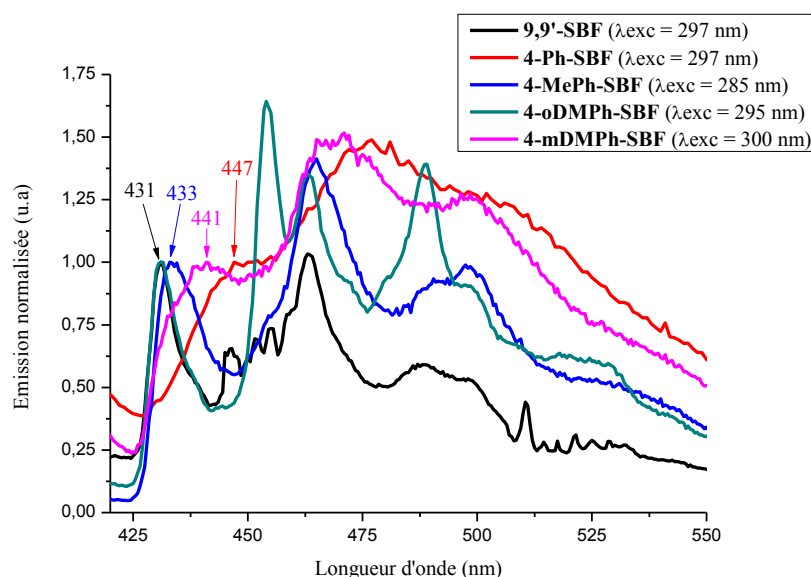


Figure 18 : Spectres d'émission de phosphorescence des composés 4-SBF à 77K

L'effet d'encombrement stérique est encore plus visible sur les composés 2-SBF (Figure 19), le premier pic de phosphorescence de **2-mDMPH-SBF** est mesuré à 490 nm soit un E_T de 2,53 eV, plus bas que l'état triplet de **2-Ph-SBF** (2,56 eV). Pour **2-MePh-SBF**, le premier pic est situé à 458 nm soit un E_T de 2,70 eV et une augmentation de 0,14 eV comparé au **2-Ph-SBF**. L'encombrement stérique apporté par le fragment 2,6-diméthylphényl n'étant pas assez fort pour placer le phényle perpendiculairement au fluorène, l'état triplet de **2-oDMPH-SBF** (2,80 eV) reste plus bas que celui du **9,9'-SBF** (2,87 eV).

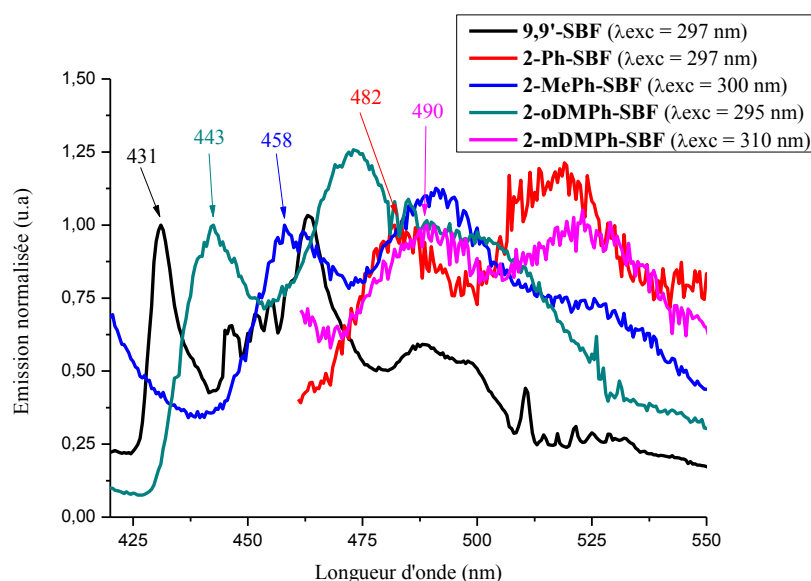


Figure 19 : Spectres d'émission à basse température, contribution de phosphorescence des composés 2-SBF à 77K

En conclusion, de la même façon que l'énergie de l'état S₁, l'énergie de l'E_T augmente avec l'encombrement stérique induit par les méthyles pour les dérivés 2-SBF et 4-SBF. Pour le composé **4-oDMPH-SBF**, le niveau de l'état triplet est identique à celui du **9,9'-SBF** (2,87 eV) redémontrant la rupture totale de conjugaison entre l'aryle substituant et le fluorène. Au contraire, l'état triplet de **2-oDMPH-SBF** reste inférieur à celui du **9,9'-SBF** malgré l'encombrement ; tout comme le niveau de l'état S₁. Les dérivés 2 et 4 oDMPH-SBF démontrent là encore que la conjugaison est totalement bloquée en position 4 mais pas en position 2.

Tableau 6 : Résumé des propriétés d'émission

	λ_{em} (nm) ^a	Φ (%) ^a	E _T (eV) ^b	τ (ns) [λ_{em} (nm)] ^a
4-MePh-SBF	337	45	2,86	4,13 (82) ; (-) 0,049 (18) [375]
4-oDMPH-SBF	311-323	38	2,87	4,51 (93%) ; 1,50 (7%) [340]
4-mDMPH-SBF	358	42	2,81	3,87 (75%) ; 1,42 (25%) [335]
2-MePh-SBF	328-338	85	2,70	1,81 [375]
2-oDMPH-SBF	319-330	63	2,80	2,88 [350]
2-mDMPH-SBF	337-352	81	2,53	1,43 [375]

a : dans le cyclohexane, **b** : dans le 2-méthyl-THF

En conclusion, la modification de l'encombrement sur l'aryle a permis de moduler l'énergie des états S₁ et T₁ pour les dérivés 4-SBF et 2-SBF, jusqu'à arriver à une rupture de conjugaison totale entre l'aryle substituant et le fluorène avec le composé **4-oDMPH-SBF**. L'évolution de l'état S₁ et T₁ est similaire pour tous les composés.

d) Etude des propriétés électrochimiques

Les voltamogrammes cycliques enregistrés sont présentés (Figure 20).

Pour les deux composés MePh-SBF, on observe deux vagues d'oxydation irréversibles, la première vague d'oxydation à un maximum à 1,71 V pour **4-MePh-SBF** et 1,64 V pour **2-MePh-SBF**. Les potentiels de seuil d'oxydation sont mesurés à 1,60 V, soit un niveau de la HOMO à -6,00 eV pour **4-MePh-SBF** et à 1,50 V pour **2-MePh-SBF** soit un niveau de la HOMO de -5,90 eV. Le niveau d'énergie de la HOMO est légèrement plus bas que celui de leurs homologues Ph-SBF, de 0,05 eV précisément comparé à **4-Ph-SBF** et de 0,02 eV comparé à **2-Ph-SBF**. Cela indique bien la rupture de conjugaison induite par l'encombrement stérique apporté par le groupement méthyle. Comme pour les autres dérivés SBF, nous n'observons pas directement la réduction des molécules, mais grâce au potentiel de seuil de réduction de -2,49 V pour **4-MePh-SBF** et de -2,46 V pour **2-MePh-SBF** on peut

déterminer un niveau de la LUMO à -1,91 eV et -1,94 eV respectivement. Par conséquent le gap électrochimique des deux molécules est plus grand que celui de leur homologue Ph-SBF avec 4,09 eV pour **4-MePh-SBF** et 3,96 eV pour **2-MePh-SBF**, à cause de la rupture de conjugaison.

Tableau 7 : Résumé des propriétés électrochimiques

	E _{onset} ox (V)	HOMO (eV)	E _{onset} réd (V)	LUMO (eV)	Gap élec (eV)	Gap opt (eV)
4-MePh-SBF	1,60	-6,00	-2,49	-1,91	4,09	3,90
4-oDMPH-SBF	1,57	-5,97	-2,56	-1,84	4,13	3,97
4-mDMPH-SBF	1,53	-5,93	-2,50	-1,90	4,03	3,84
2-MePh-SBF	1,50	-5,90	-2,46	-1,94	3,96	3,82
2-oDMPH-SBF	1,53	-5,93	-2,53	-1,87	4,06	3,89
2-mDMPH-SBF	1,36	-5,76	-2,43	-1,97	3,79	3,71

Les composés oDMPH-SBF ont un comportement assez similaire à celui du **9,9'-SBF**, le potentiel de seuil d'oxydation est situé à 1,57 V et 1,53 V soit un niveau de HOMO de -5,97 eV et -5,93 eV pour **4-oDMPH-SBF** et **2-oDMPH-SBF** respectivement. Les niveaux des HOMO proches de celui du **9,9'-SBF** (-5,94 eV), confirment les observations faites en spectroscopie d'absorption. A savoir une rupture totale de conjugaison pour **4-oDMPH-SBF** d'où une HOMO plus basse que celle du **9,9'-SBF** à cause de la répulsion électrostatique des méthyles. Et une HOMO légèrement supérieure à celle du **9,9'-SBF** pour **2-oDMPH-SBF**, car dans ce cas la rupture de conjugaison n'est pas totale. Les potentiels de seuil de réduction sont situés à -2,56 V et -2,53 V pour **4-oDMPH-SBF** et **2-oDMPH-SBF**, soit un niveau de la LUMO calculé à -1,84 eV et -1,87 eV respectivement. Le niveau plus élevé de la LUMO pour ces composés provient des mêmes origines que pour la HOMO. Ainsi, le gap électrochimique de **4-oMPh-SBF** (4,13 eV) et de **2-oDMPH-SBF** (4,06 eV) est plus élevé que celui du **SBF** (4,05 eV).

Enfin, les composés mDMPH-SBF ont des propriétés électrochimiques comparables à celles de leurs homologues Ph-SBF. Grâce aux potentiels seuils d'oxydations, on calcule le niveau de la HOMO à -5,93 eV (1,53 V) pour **4-mDMPH-SBF**, et à -5,76 eV (1,36 V) pour **2-mDMPH-SBF**. La HOMO de **4-mDMPH-SBF** est quasi égale à celle de **4-Ph-SBF** (-5,95 eV) confirmant que les méthyles en position *méta* n'ont pas d'influence sur la rupture de conjugaison. En revanche le niveau de la HOMO de **2-mDMPH-SBF** (-5,76 eV) est plus élevé que celui de **2-Ph-SBF** (-5,88 eV). Cette hausse est imputable à l'effet inductif donneur des deux méthyles, qui enrichissent alors le phényle. En cathodique, on observe le même

phénomène pour **2-mDMPH-SBF**, le potentiel seuil de réduction est mesuré à -2,43 V, soit un niveau de LUMO de -1,97 eV. Cependant, le gap électrochimique de **2-mDMPH-SBF** est de 3,79 eV : pratiquement le même que celui de **2-Ph-SBF** (3,78 eV). Le niveau de la LUMO de **4-mDMPH-SBF** est calculé à -1,90 eV (-2,50 V), également légèrement plus élevé que celui du **4-Ph-SBF** (-1,95 eV) à cause de l'effet inductif donneur des méthyles. Au final, le gap électrochimique est de **4-mDMPH-SBF** (4,03 eV) légèrement plus élevé que celui de **4-Ph-SBF** (4,00 eV).

Pour une meilleure visualisation, les niveaux des orbitales frontières déterminées par électrochimie ont été résumés dans la Figure 21.

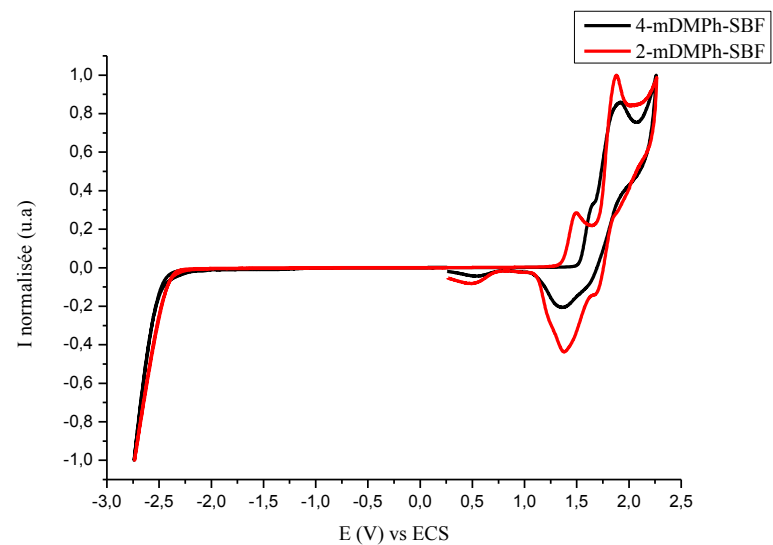
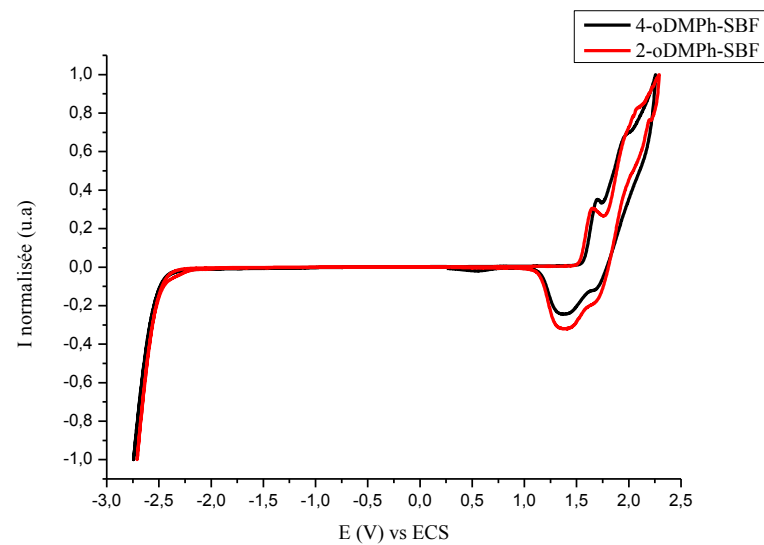
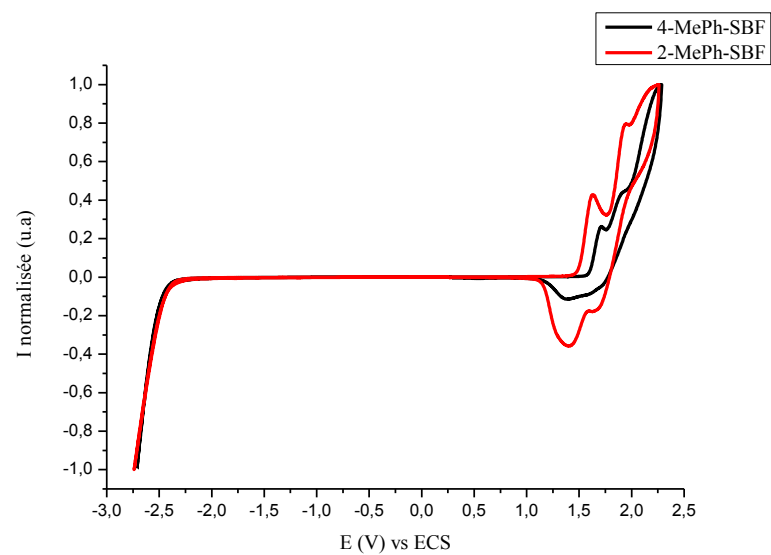


Figure 20 : Voltamogrammes de réduction et d'oxydation dans le CH_2Cl_2 (Bu_4NPF_6 0,2 M), des composés ($5 \cdot 10^{-3}\text{M}$), électrode de travail: disque de platine de 1mm de diamètre, vitesse de balayage à 100 mV/s

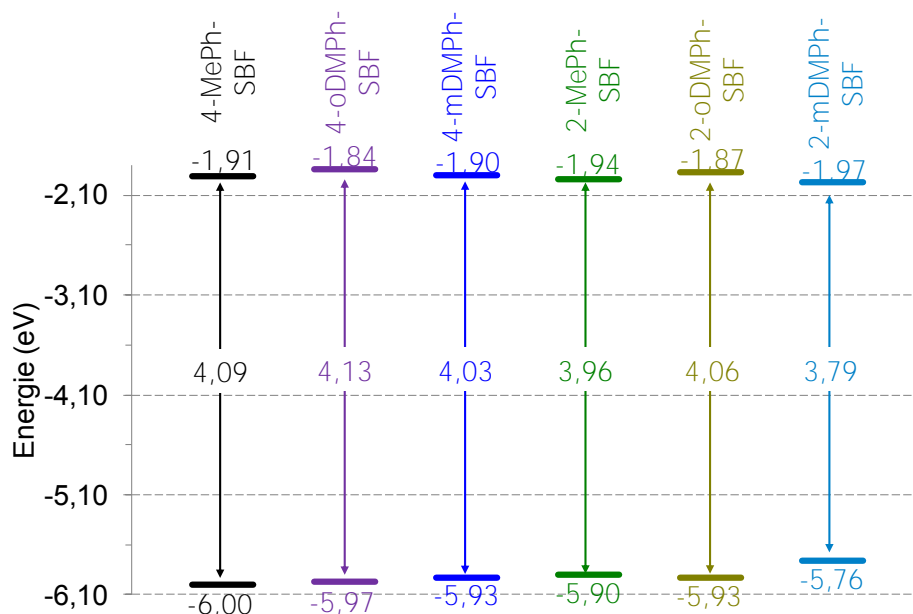


Figure 21 : Représentation des niveaux d'énergie HOMO et LUMO, déterminés par électrochimie

En conclusion de cette étude électrochimique :

- Pour les composés MePh-SBF, la rupture de conjugaison apportée par la gêne stérique est bien constatée, ce qui rejoint et confirme les observations de la spectroscopie d'absorption.
- On retrouve pratiquement les propriétés du **9,9'-SBF** et les conclusions tirées de l'absorption pour les composés oDMPH-SBF.
- Les propriétés des composés mDMPH-SBF sont comparables à leurs homologues Ph-SBF, avec un décalage des niveaux induit par l'enrichissement du phényle apporté par les méthyles.

II) Modulation des propriétés par la suppression de l'encombrement induit par l'aryle

1) Introduction

Nous avons montré dans la première partie que l'émission inattendue des dérivés 4-SBF était due à la forte gêne stérique induite par la position 4. La position 4 permettait la formation d'une émission excimérique avec le phényle substituant. Dans cette partie, nous avons choisi de libérer les contraintes entre l'aryle et le fluorène, afin de supprimer cette gêne stérique. Pour cela nous avons éloigné l'aryle du fluorène à l'aide d'un espaceur. Cependant il est nécessaire de maintenir une conjugaison entre l'aryle et le fluorène à travers l'espaceur,

c'est pourquoi nous avons introduit un groupe éthynyl entre l'aryle et le fluorène (Figure 22). Ainsi dans le cas des dérivés 4-SBF, l'aryle devrait être suffisamment éloigné du fluorène pour ne pas interagir avec lui mais sera toujours conjugué avec celui-ci. Cette étude permettra d'analyser finement l'influence d'un lien *ortho* ou *para* non encombré sur les propriétés d'une molécule.

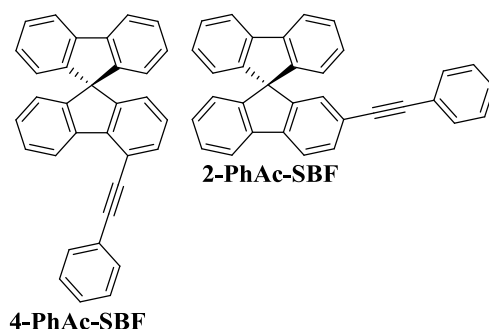
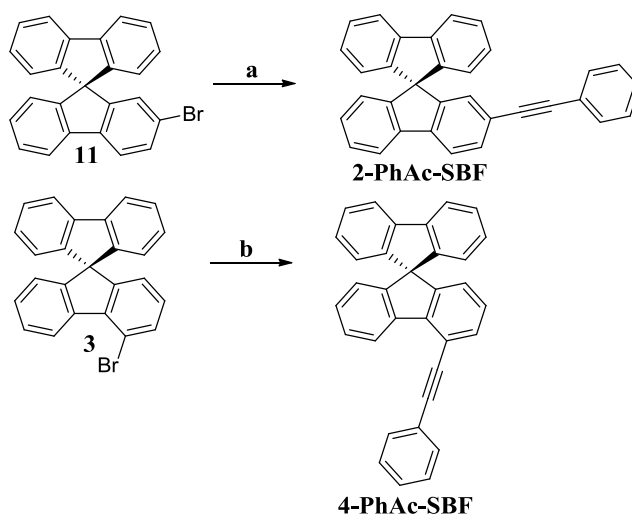


Figure 22 : Molécules cibles **4-PhAc-SBF** et **2-PhAc-SBF** dotées d'un espaceur

2) Synthèse

i) Synthèse

L'introduction des groupements phényléthynyl sur les deux plateformes SBF a été réalisée par une réaction de couplage de Sonogashira (Schéma 3).



a : CuI, Pd(dppf)Cl₂, NEt₃, phényléthynyl, DMF, 70°C, 84% ; **b** : CuI, Pd(dppf)Cl₂, NEt₃, phényléthynyl, DMF, 70°C, 85%

Schéma 3 : Synthèses des dérivés phényléthynyles

Le couplage du phényléthynyl avec le **4-Br-SBF** (**3**) s'effectue avec Pd(dppf)Cl₂ comme catalyseur, et CuI comme co-catalyseur pour former **4-PhAc-SBF** avec un bon

rendement de 85 %. La formation de **2-PhAc-SBF** à partir du phényléthynyl et du **2-Br-SBF** (**11**) s'effectue avec un bon rendement de 84 %.

ii) Etude des propriétés RMN

Une assignation complète des signaux protons de chaque molécule a été effectuée avec l'aide de la RMN 2D et des acquisitions COSY (couplage ^1H - ^1H J^1 - J^1), HSQC (couplage ^1H - ^{13}C J^1 - J^1) et HMBC (couplage ^1H - ^{13}C J^1 - J^3) (Figure 23).

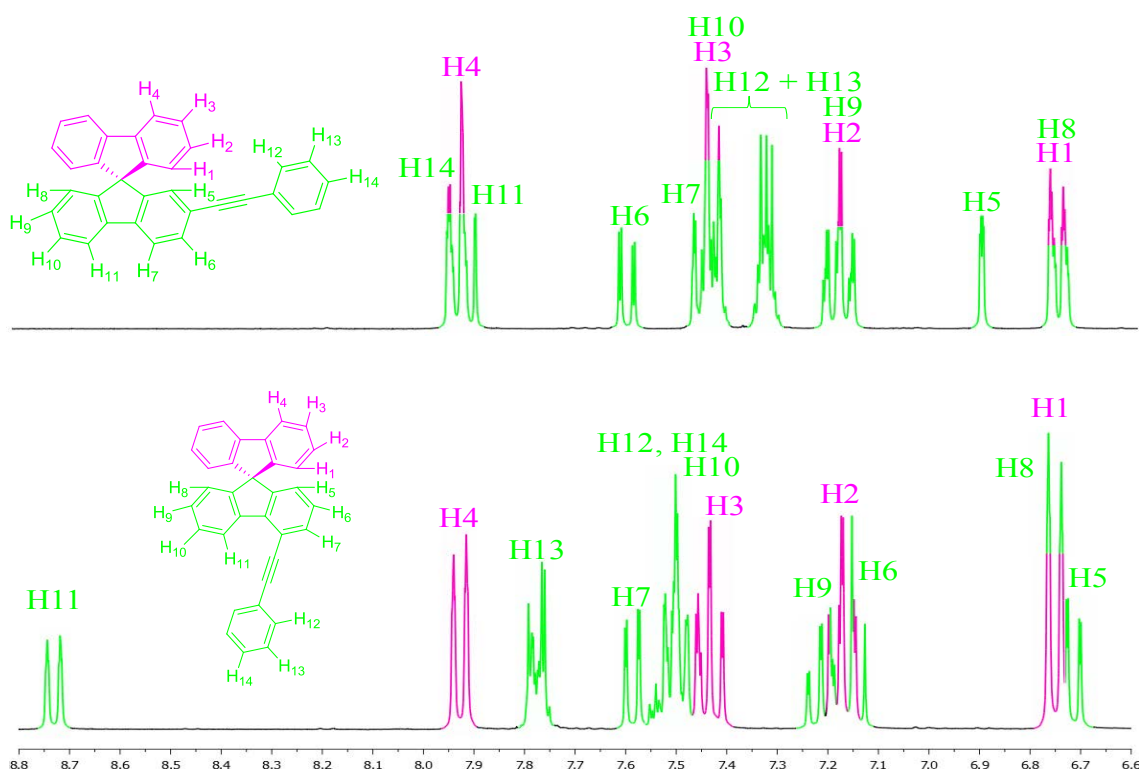


Figure 23 : Spectres ^1H -RMN de **2-PhAc-SBF** (haut) et **4-PhAc-SBF** (bas) dans CD_2Cl_2

Tous les signaux protons de **2-PhAc-SBF** sont compris dans la gamme des déplacements chimiques du **9,9'-SBF** (7,9 à 6,6 ppm), et l'assignation des signaux reste similaire à celle des autres composés 2-SBF. On note un chevauchement des signaux du fluorène non substitué (H1 à H4) avec une partie des signaux du fluorène substitué (H8 à H11), ce qui indique un environnement électronique similaire entre les deux fragments. On retrouve les caractéristiques des 2-SBF : les signaux H1, H5 et H8 sont fortement blindés car situés dans le cône de blindage du fluorène. Au contraire, les signaux H4, H11 et H14 sont en dehors des cônes de blindages et donc déblindés. Le spectre RMN- ^1H de **4-PhAc-SBF** est plus dispersé avec une gamme de déplacement chimique qui couvre 2 ppm (de 8,7 à 6,7 ppm).

Ici encore les signaux H1, H5 et H8 sont blindés à cause du fluorène. La double liaison a un fort impact sur les protons du fluorène situés en position α de la double liaison. Ainsi, le proton H11 dans **4-PhAc-SBF** est déblindé de 0,8 ppm par rapport au proton H11 du **2-PhAc-SBF**. En effet à cause du lien *ortho*, le proton H11 du **4-PhAc-SBF** est directement situé dans le cône de déblindage de la triple liaison, d'où l'important déblindage observé. On observe le même effet sur les protons H5 et H6 dans **2-PhAc-SBF** qui sont déblindés de 0,2 et 0,5 ppm par rapport aux protons H5 et H6 du **4-PhAc-SBF**. Ainsi, le proton H7 dans **4-PhAc-SBF** et le proton H6 dans **2-PhAc-SBF** ont le même déplacement chimique de 7,6 ppm.

3) Etude des propriétés

a) Structures cristallographiques

Les structures de **4-PhAc-SBF** et **2-PhAc-SBF** ont été confirmées par diffraction au rayon X sur monocristaux (Figure 24). Les monocristaux ont été obtenus par croissance à partir d'une solution de dichlorométhane/méthanol ou dichlorométhane pur, par évaporation lente des solvants. Les hydrogènes ont été omis pour plus de clarté dans les représentations, les atomes de carbone sont représentés en gris.

4-PhAc-SBF cristallise dans un système triclinique P-1 avec deux molécules indépendantes dans la maille. **2-PhAc-SBF** cristallise dans un système monoclinique P21, avec une molécule présente ainsi qu'une molécule de dichlorométhane dans la maille (Figure 24).

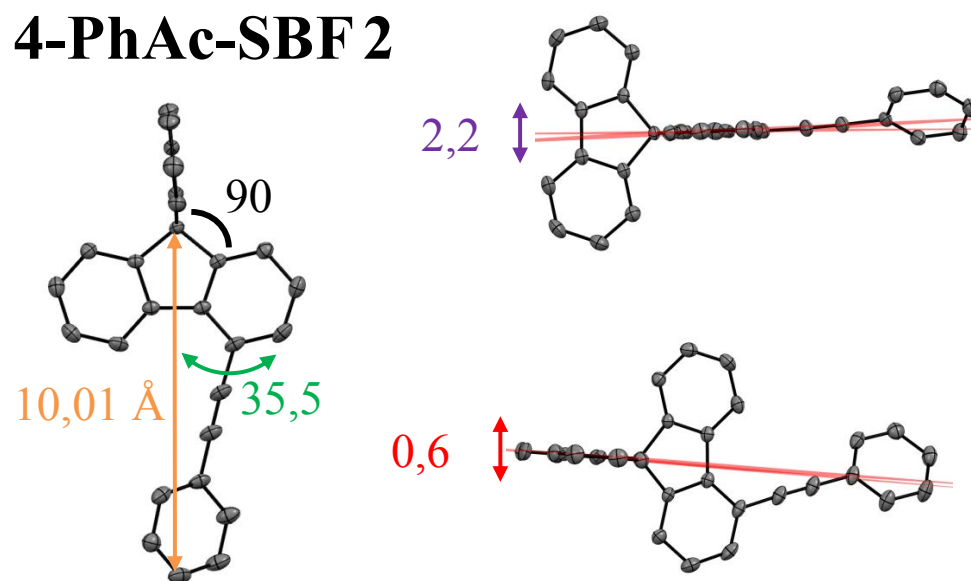
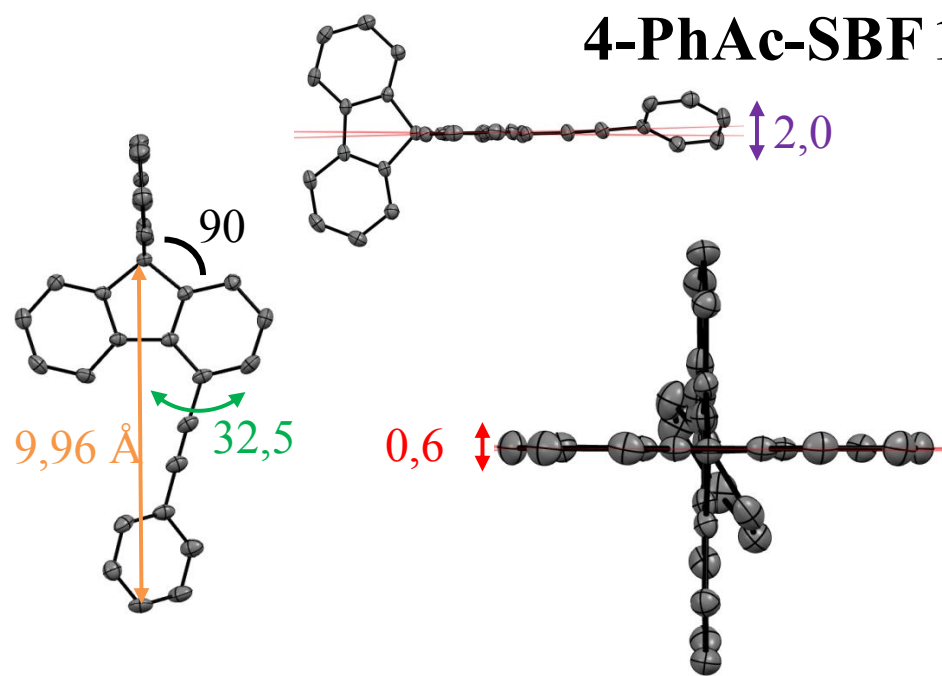
On s'intéresse toujours aux différentes déformations des fluorènes, ainsi qu'à l'orthogonalité du corps SBF, et surtout à l'angle dièdre entre l'aryle et le fluorène.

L'orthogonalité du corps SBF est préservée dans les deux molécules, avec un angle de 90° ou 89° entre les unités cyclopentadiènes des deux fluorènes. Encore une fois la substitution ainsi que le substituant phényléthynyl ne perturbent pas le corps SBF.

La déformation du fluorène non substitué dans les deux molécules est très faible avec une déformation comprise entre 0,6° et 1,6° soit inférieure à la déformation observée dans le **9,9'-SBF** (1,2° et 4,2°).⁷ Le fluorène substitué est légèrement plus déformé mais la déformation reste très faible avec une valeur comprise entre 1,9° et 2,2°.

4-PhAc-SBF 1

4-PhAc-SBF 2



2-PhAc-SBF

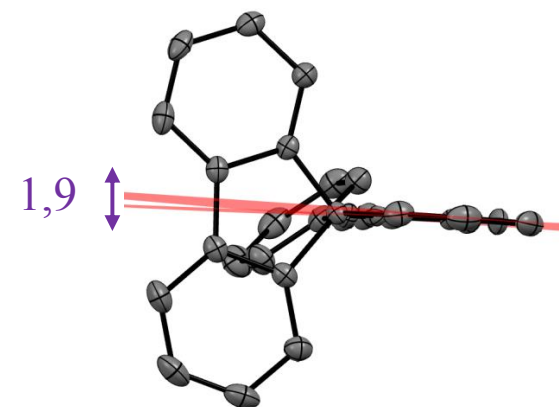
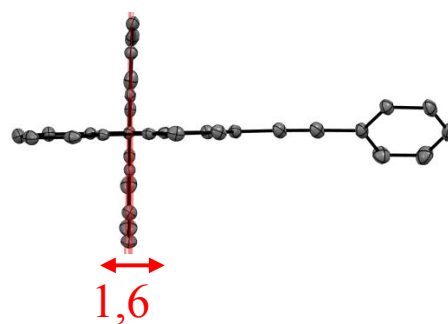
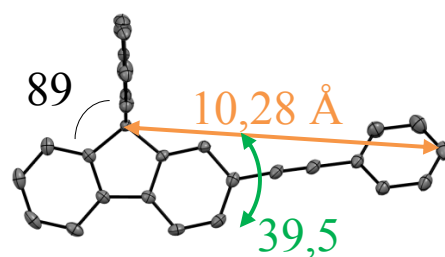


Figure 24 : Structures cristallographiques des composés en ellipsoïde (50% de probabilité)

Le fait le plus intéressant ici est l'angle dièdre, libéré des contraintes stériques induites par le fluorène et la substitution en position 4, l'angle dièdre retrouve une valeur habituelle de 32,5° ou 35,5° dans **4-PhAc-SBF**. Ainsi, l'hydrogène porté par le carbone n°5 du fluorène substitué ne gêne plus le phényle substituant, ce qui lui permet de tourner librement et prendre une configuration optimale. En revanche, cet hydrogène sur le carbone n°5 perturbe quelque peu la triple liaison, on observe ainsi une légère déformation de la linéarité de cette triple liaison avec une torsion de 29,5 ° ou 13,9 . L'angle dièdre dans **2-PhAc-SBF** est lui aussi dans les valeurs habituelles observées avec les dérivés 2-SBF (39,5 °).

Tableau 8 : Résumé des principales caractéristiques cristallographiques

	4-PhAc-SBF		2-PhAc-SBF
	1	2	
Déformation fluorène non substitué(°)	0,6	0,6	1,6
Déformation fluorène substitué (°)	2,0	2,2	1,9
Angle dièdre (°)	32,5	35,5	39,5
Angle spiro (°)	90	90	89
Rayon (Å)	10,0	10,0	10,3

Ainsi, l'angle dièdre des dérivés 4-SBF a été fortement réduit par rapport aux homologues de la première partie, et est désormais proche des valeurs observées pour les dérivés 2-SBF. Cette gêne stérique supprimée, il est désormais possible d'étudier les propriétés électroniques avec précision et tout particulièrement l'influence électronique des liens.

- b) Spectroscopie d'absorption
- i) Mesures expérimentales

Les spectres d'absorption des deux composés ont été enregistrés en solution diluées à 10⁻⁵ M dans le cyclohexane et sont présentés dans la Figure 25.

Les deux composés présentent pratiquement les mêmes bandes d'absorption dans la zone comprise entre 290 nm et 350 nm. On retrouve dans cette zone les bandes d'absorption à 297 nm et 308 nm attribuées aux transitions π - π^* des fluorènes. Une première bande à 324 nm pour **2-PhAc-SBF** et à 323 nm pour **4-PhAc-SBF** montre la forte extension de conjugaison à travers la triple liaison entre le fluorène et le phényle. Le fait que ces deux bandes d'absorption soient situées au même endroit montre bien l'équivalence de la substitution du

SBF en position 2 (lien *para*) et en position 4 (lien *ortho*). Ce résultat faisait partie d'un des aboutissements de cette thèse car il permet de montrer que sans gêne stérique un lien *ortho* est électroniquement équivalent à un lien *para*. La seconde bande d'absorption à 339 nm pour **2-PhAc-SBF** et à 336 nm pour **4-PhAc-SBF** confirme la forte extension de conjugaison, ainsi que l'équivalence électronique. Avec des bandes d'absorption similaires les gaps optiques des deux molécules sont quasi égaux, 3,60 eV pour **4-PhAc-SBF** et 3,58 eV pour **2-PhAc-SBF**. La seconde zone de 250 nm à 290 nm présente les bandes d'absorption caractéristiques des unités phényles. Malgré les similarités des maxima des bandes d'absorption, les coefficients d'extinction molaires diffèrent fortement entre la substitution du SBF en position 2 (lien *para*) ou 4 (lien *ortho*). Ainsi la bande d'absorption à 336-339 nm est dix fois plus intense pour **2-PhAc-SBF** ($57000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) que pour **4-PhAc-SBF** ($6000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). La bande à 323-324 nm est quatre fois plus intense ($53000 / 13000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et la bande à 308 nm est deux fois plus intense ($60000 / 28000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) pour respectivement **2-PhAc-SBF** par rapport à **4-PhAc-SBF**. Les spectres d'absorption calculés par TD-DFT montrent la même tendance que les spectres expérimentaux : un léger décalage hypochrome du spectre de **4-PhAc-SBF** comparé à celui de **2-PhAc-SBF** (Figure 25 droite). Les spectres théoriques montrent également des forces d'oscillateurs pour les transitions plus faibles pour le composé **4-PhAc-SBF** par rapport à **2-PhAc-SBF**, ce que nous verrons plus en détails dans la partie suivante.

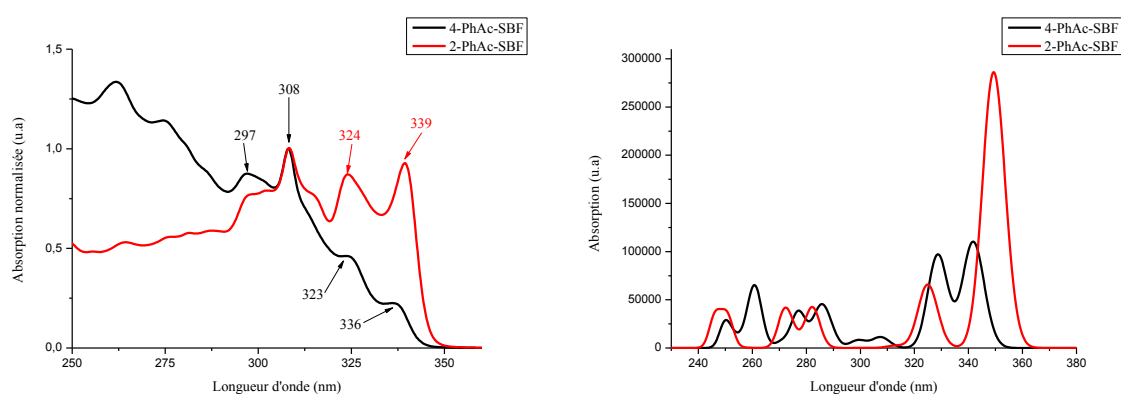


Figure 25 : Spectres d'absorption en solution (gauche) et calculés (droite) du **4-PhAc-SBF** et **2-PhAc-SBF**

Tableau 9 : Résumé des propriétés d'absorption du **4-PhAc-SBF** et **2-PhAc-SBF**

	λ_{abs} (nm) [$10^4 \epsilon$ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)]	Gap _{opt} (nm)/(eV)
4-PhAc-SBF	297 (2,5) - 308 (2,8) - 323 (1,3) - 336 (0,6)	344 / 3,60
2-PhAc-SBF	302 (4,8) - 308 (6,0) - 324 (5,3) - 339 (5,7)	346 / 3,58

ii) Modélisation moléculaire

Pour approfondir les différences observées en spectroscopie d'absorption nous avons donc réalisé les calculs de DFT et TD-DFT (B3LYP/6-311G+(d,p)) des deux molécules (Figure 26).

Pour les deux composés, la HOMO est localisée sur le fragment le plus conjugué qui est le fragment fluorène-phényléthynyl, avec un niveau d'énergie de -5,93 eV pour **4-PhAc-SBF** et de -5,74 eV pour **2-PhAc-SBF**. A cause de la position de substitution différente, on observe une inversion de polarité de la densité électronique sur le fragment phényléthynyl entre **4-PhAc-SBF** et **2-PhAc-SBF**. Sur **4-PhAc-SBF**, on note la présence de deux points nodaux sur les carbones C3 et C8 du fluorène, ce qui peut expliquer le niveau plus bas de la HOMO par rapport celle de **2-PhAcBF**. La LUMO est parfaitement délocalisée sur le fragment fluorène-phényléthynyl avec un niveau très proche pour les deux composés (-1,86 eV pour **4-PhAc-SBF** et -1,85 eV pour **2-PhAc-SBF**). Comme pour tous les composés SBF, la première transition est une transition HOMO/LUMO, (λ_{max} 349 nm pour **2-PhAc-SBF** et λ_{max} 342 nm pour **4-PhAc-SBF**). La force d'oscillateur de cette transition HOMO/LUMO est intense pour **2-PhAc-SBF** (f: 1,061), et deux fois plus faible pour **4-PhAc-SBF** (f: 0,408). On retrouve ainsi les propriétés observées en spectroscopie d'absorption pour la bande d'absorption à 336-339 nm. La seconde transition est une transition HOMO-1/LUMO, qui s'effectue à 329 nm pour **4-PhAc-SBF** et à 325 nm pour **2-PhAc-SBF**, très proche en énergie de la seconde bande d'absorption expérimentale des composés (323 et 324 nm respectivement).

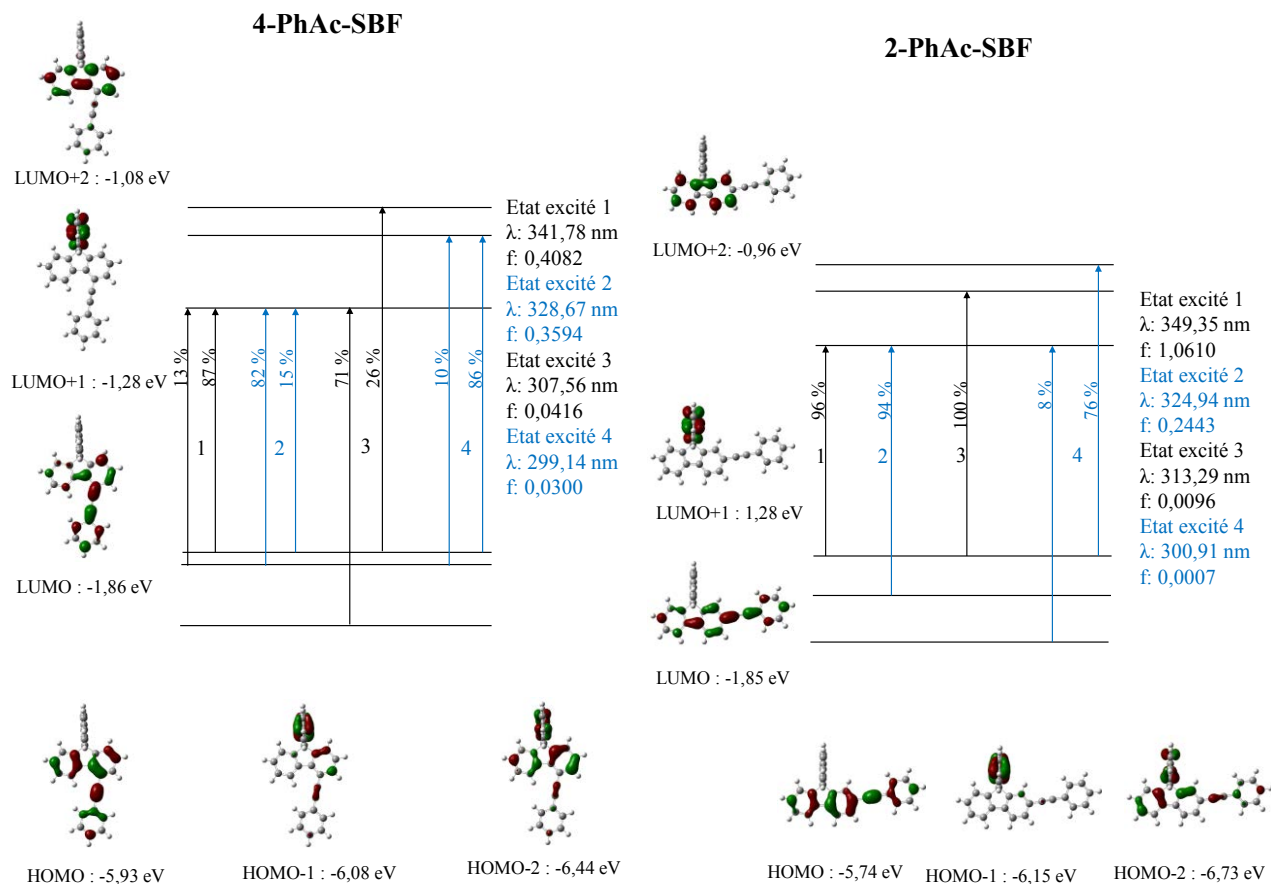


Figure 26 : Diagrammes des orbitales frontières des composés et les quatre premières transitions électroniques, calculées par DFT et TD-DFT (B3LYP / 6-311+G-d,p)), les densités électroniques sont représentées avec un rayon de $0,04 [e \text{ bohr}^{-3}]^{1/2}$

Tableau 10 : Résumé des valeurs des niveaux HOMO, LUMO et des énergies des états triplets et singulets (gap) obtenus par les calculs théoriques

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _T (eV)	Gap théorique (eV)
4-PhAc-SBF	-5,93	-1,86	2,51	4,07
2-PhAc-SBF	-5,74	-1,85	2,38	3,89

- c) Spectroscopie d'émission
- i) Mesures expérimentales

Les spectres d'émission des deux composés sont identiques avec deux maxima à 342 nm et 359 nm pour **4-PhAc-SBF** et à 344 nm et 361 nm pour **2-PhAc-SBF** (Figure 27). Les spectres sont bien structurés et sont les images miroirs des spectres d'absorption. Ainsi, le fait d'avoir introduit la triple liaison comme espaceur empêche la formation de l'excimère pour le dérivé 4-SBF. Il s'agit donc d'une autre preuve indirecte de la formation de l'excimère entre l'aryle substituant et le fluorène pour les molécules du chapitre 2 et la partie I du chapitre 3. Le déplacement de Stokes est très faible avec 6 nm (522 cm^{-1}) pour **4-PhAc-SBF** et 5 nm (429 cm^{-1}) pour **2-PhAc-SBF**, montrant la forte rigidité de l'état excité des deux molécules. L'émission identique de ces deux composés redémontre bien l'équivalence électronique entre le lien *ortho* et le lien *para*, une fois libéré de l'encombrement stérique induit par le lien *ortho*.

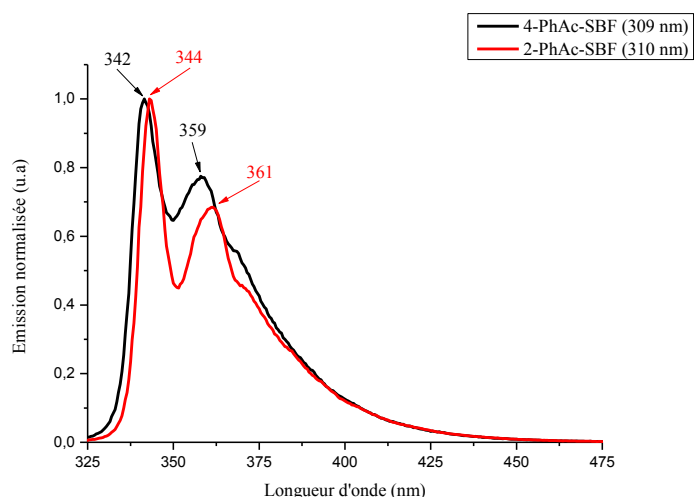


Figure 27 : Spectres d'émission en solution dans le cyclohexane des composés éthynyls

Le rendement quantique de fluorescence de **2-PhAc-SBF** (86 %) est similaire à celui des autres dérivés 2-SBF, celui de **4-PhAc-SBF** est un peu plus faible (59 %). Le calcul des constantes radiatives nous informe que les deux composés possèdent des constantes non radiatives (k_{nr}) du même ordre de grandeur ($1,3 \cdot 10^8\text{ s}^{-1}$ et $1,7 \cdot 10^8\text{ s}^{-1}$ pour **4-PhAc-SBF** et **2-PhAc-SBF** respectivement). Les chemins de désactivations dans les deux molécules sont ainsi les mêmes. En revanche, la constante radiative (k_r) pour **2-PhAc-SBF** ($1,0 \cdot 10^9\text{ s}^{-1}$) est cinq fois plus élevée que celle du **4-PhAc-SBF** ($1,9 \cdot 10^8\text{ s}^{-1}$) (Tableau 11), montrant une désexcitation radiative beaucoup plus rapide pour **2-PhAc-SBF**.

ii) Mesures des déclin de fluorescence

Pour les deux molécules, on observe deux exponentielles, indiquant l'émission de deux états émissifs (Figure 28). Le composé **2-PhAc-SBF** possède un premier temps de vie court majoritaire à 0,85 ns responsable à 81% de l'émission, similaire aux temps de vie des dérivés 2-SBF. La seconde exponentielle est un temps de montée de 0,68 ns présent à 19 % dans l'émission. Nous n'avons pas trouvé pour le moment d'explication logique à ce temps de montée observé pour **2-PhAc-SBF**. Le ratio des durées de vie ne varie pas avec la longueur d'onde d'émission.

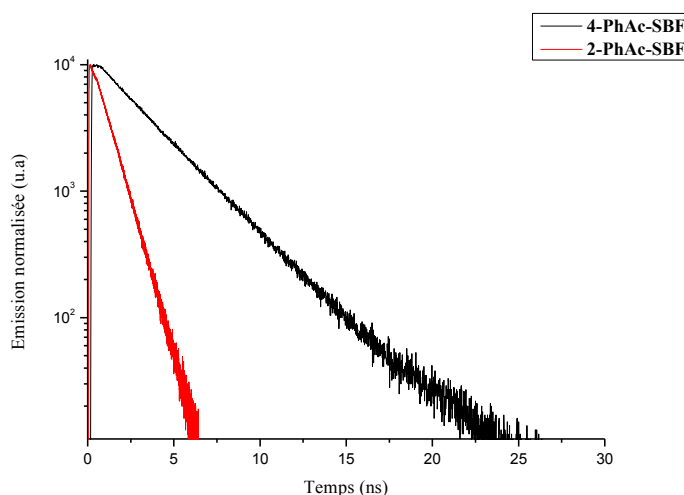


Figure 28 : Déclin de fluorescence du **4-PhAc-SBF** et **2-PhAc-SBF**, $\lambda_{\text{exc}} = 300$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 360$ nm

Le composé **4-PhAc-SBF** présente un premier temps de vie à 3,1 ns responsable à 92% de l'émission. Cette durée de vie provient donc majoritairement de la transition HOMO/LUMO et n'est pas comparable aux longues durées de vie des composés 4-SBF (~ 4,0 ns) pouvant former un excimère. Il faut comparer ce résultat avec celui de la molécule **4-PhCz-SBF** qui possède elle aussi une forte transition HOMO/LUMO et montre une durée de vie assez long de 4,0 ns. La seconde exponentielle observée pour **4-PhAc-SBF** correspond à une durée de vie plus courte de 1,0 ns responsable à 8% de l'émission. On retrouve là une durée de vie proche de celle du **2-PhAc-SBF**, confirmant encore l'équivalence électronique entre le lien *ortho* et le lien *para*.

iii) Mesures de l'énergie de l'état triplet

Les spectres d'émission à 77K des composés éthynyls sont assez bien structurés, mais à cause encore une fois des hauts rendements quantiques de ces composés, la contribution de

phosphorescence est faible (Figure 29). La première transition de phosphorescence pour **4-PhAc-SBF** est mesurée à 481,5 nm soit une E_T de 2,57 eV. Pour **2-PhAc-SBF**, on mesure la première transition à 505 nm soit un E_T de 2,45 eV. Etrangement, les deux molécules ne possèdent pas une énergie de l' E_T similaire malgré une fluorescence identique.

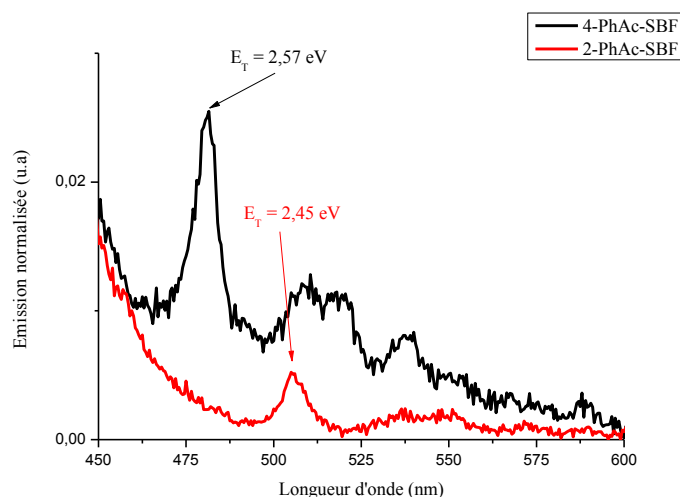


Figure 29 : Spectres d'émission à 77K des composés du **4-PhAc-SBF** et **2-PhAc-SBF**, contribution de phosphorescence

Il aurait fallu effectuer une modélisation moléculaire de l'état triplet mettre en évidence une différence au niveau électronique afin d'expliquer cette différence du niveau d'énergie de l'état triplet entre les deux molécules. Cela n'a pu être réalisé faute de temps.

Tableau 11 : Résumé des propriétés d'émission du **4-PhAc-SBF** et **2-PhAc-SBF**

	λ_{em} (nm) ^a	Φ (%) ^a	E_T (eV) ^b	τ (ns) [λ_{em} (nm)] ^a	k_r (s ⁻¹) ^a	k_{nr} (s ⁻¹) ^a
4-PhAc-SBF	342-359	59	2,57	1,0 (8%) ; 3,1 (92%) [360]	$1,9 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^8$
2-PhAc-SBF	344-361	86	2,45	0,85 (81%) ; (-) 0,68 (19%) [360]	$1,0 \cdot 10^9$	$1,7 \cdot 10^8$

a : dans le cyclohexane, **b** : dans le 2-méthyl-THF à 77K

Pour conclure, les propriétés d'émission du **2-PhAc-SBF** et **4-PhAc-SBF** à partir de l'état S_1 sont identiques confirmant l'équivalence électronique de la position 2 (lien *para*) et la position 4 (lien *ortho*) du SBF. Une différence de l'énergie de l' E_T non expliquée est observée pour ces deux molécules.

d) Etude des propriétés électrochimiques

L'étude électrochimique a permis de compléter les observations faites en spectroscopie d'absorption et en modélisation moléculaire (Figure 30).

L'étude anodique montre deux vagues d'oxydation irréversibles pour **2-PhAc-SBF** à des maxima de 1,49 V et 1,83 V, et une seule vague d'oxydation irréversible pour **4-PhAc-SBF** à 1,83 V. Le potentiel seuil d'oxydation est mesuré à 1,58 V pour **4-PhAc-SBF**, conduisant à un niveau de la HOMO de -5,98 eV ; pour **2-PhAc-SBF** le potentiel seuil d'oxydation est à 1,39 V soit un niveau de la HOMO de -5,79 eV. Le niveau de la HOMO plus élevé pour **2-PhAc-SBF** que **4-PhAc-SBF** est en accord avec les valeurs obtenues par les calculs théoriques.

Tableau 12 : Résumé des propriétés électrochimiques

	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ (V)	HOMO (eV)	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ (V)	LUMO (eV)	Gap _{élect} (eV)	Gap _{opt} (eV)
4-PhAc-SBF	1,58	-5,98	-2,20	-2,20	3,78	3,60
2-PhAc-SBF	1,39	-5,79	-2,19	-2,21	3,58	3,58

Encore une fois nous n'observons pas directement la réduction de nos composés dans le dichlorométhane, mais avec le potentiel seuil de réduction de -2,20 V pour **4-PhAc-SBF** et de -2,19 V pour **2-PhAc-SBF** nous pouvons calculer le niveau de la LUMO (-2,20 eV et -2,21 eV respectivement). Ces résultats sont encore en parfait accord avec les valeurs obtenues par les calculs DFT qui montraient un niveau de la LUMO égale pour les deux composés.

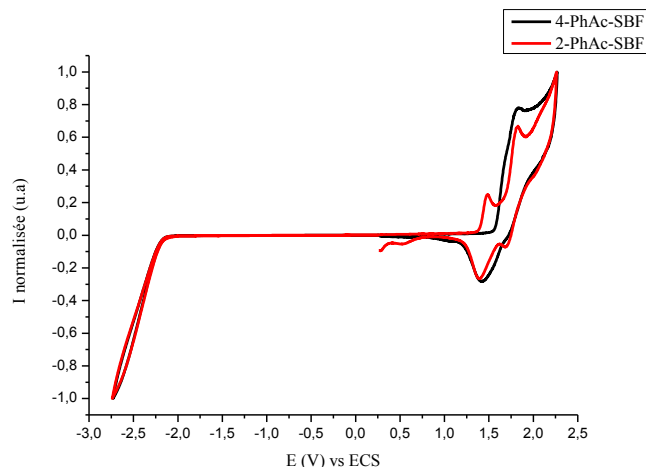


Figure 30 : Voltamogrammes de réduction et d'oxydation dans le CH_2Cl_2 (Bu_4NPF_6 0,2 M), des composés ($5 \cdot 10^{-3}\text{M}$), électrode de travail: disque de platine de 1 mm de diamètre, vitesse de balayage à 100 mV/s

Par conséquent le gap électrochimique est de 3,78 eV pour **4-PhAc-SBF** et de 3,58 eV pour **2-PhAc-SBF** (Figure 31). Ces valeurs sont en accord avec celles des gaps théoriques calculés (4,07 eV et 3,89 eV respectivement). Mais ne coïncide pas avec la mesure du gap optique des deux molécules qui sont identiques (3,60 et 3,58 eV respectivement). Par manque de temps, nous n'avons pas pu étudier ce point important en détail.

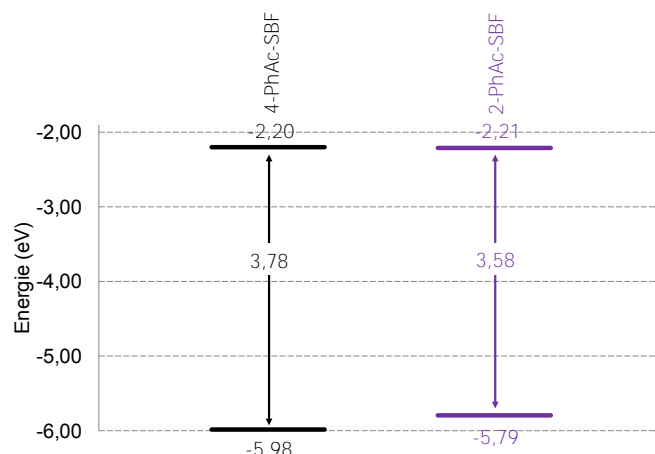


Figure 31 : Représentation des niveaux d'énergies HOMO et LUMO, déterminés par électrochimie

Pour résumé :

- Le niveau de la LUMO n'évolue pas avec la position de substitution en accord avec les calculs DFT.
- Le niveau de la HOMO de **4-PhAc-SBF** est abaissé de 0,2 eV par rapport à celui de **2-PhAc-SBF**, probablement à cause de points nodaux dans la distribution électronique de la HOMO de **4-PhAc-SBF**.
- Les résultats sont très cohérents avec les calculs DFT, mais en désaccord avec la spectroscopie d'absorption, qui montre un bandgap optique identique pour les deux molécules.

III) Modulation des propriétés par modification de la planarisation du terphényl *ortho*

1) Introduction

Les deux parties précédentes ont bien démontré que l'émission non classique de certains dérivés 4-SBF provenait de la formation d'un excimère au sein des molécules. Nous avons également démontré que la formation de ces excimères était la conséquence directe de la position de substitution 4 et du lien *ortho*, le lien *para* n'induisant pas d'émission excimérique intramoléculaire. Cependant, dans nos études précédentes nous nous sommes principalement axés sur l'étude et la modification de l'aryle substituant le fluorène. Or nous avons vu que le fragment aryle-fluorène possède encore des caractéristiques du corps *ortho*-terphényl dont il est dérivé. Nous avons donc cherché à mesurer l'impact de la rigidification du corps *ortho*-terphényl dans les dérivés 4-SBF, par une autre étude structure-propriété.

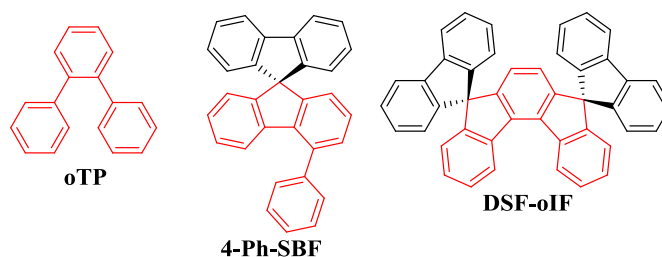


Figure 32 : Modulation de la planarité du corps terphényl *ortho*

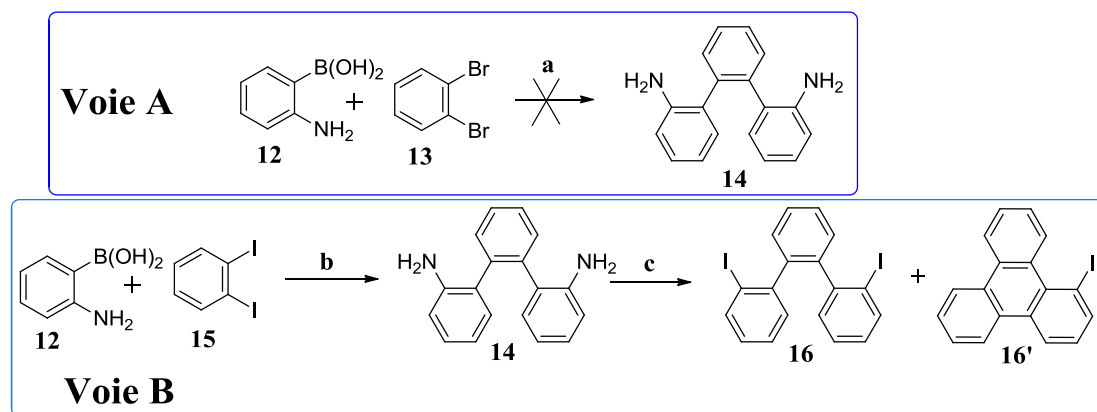
Dans cette partie, nous nous sommes donc intéressés aux effets de la modulation de la rigidification du corps *ortho*-terphényl sur les propriétés. Pour cela nous avons comparé les propriétés de l'*ortho*-terphényl (**oTP**) dépourvu de rigidité entre les trois cycles phényles :

- aux propriétés du **4-Ph-SBF** qui possède une rigidité partielle des trois cycles phényles (un seul pont méthylène)
- aux propriétés du **DSF-oIF** dans lequel corps *ortho*-terphényl est totalement rigidifié par l'ajout de deux ponts méthylènes reliant chaque phényle externe au phényle central du terphényl (Figure 32).

2) Synthèse

i) Synthèse

Historiquement, la rétrosynthèse développée par l'équipe pour former les composés de la famille DSF-IF passait par la formation du dérivé diaminoterphényl correspondant au lien de substitution désiré, ensuite une réaction de Sandmeyer était réalisée afin de transformer les amines en iode. Un double échange halogène lithium était réalisé sur le diiodoterphényl, cette espèce lithiée était ensuite piégée avec la fluorénone pour former le double fluorénol correspondant. Ce double fluorénol était cyclisé pour former le dérivé DSF-IF correspondant au terphényl de départ. Nous avons donc commencé notre approche synthétique de l'isomère **DSF-oIF** en adaptant cette voie de synthèse (Schéma 4).



a : Na_2CO_3 , $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$, DMF, 150°C , 0%; **b** : K_2CO_3 , $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$, DMF, 150°C , 37% ; **c** : NaNO_2 , HCl , 0°C , puis KI , 0°C , %.

Schéma 4 : Voie de synthèses *via* un terphényl

Des premiers essais de couplages ont été réalisés entre **(12)** et **(13)** sans résultat, la formation du terphényl **(14)** n'étant pas observée (Schéma 4 Voie A). Le fort encombrement des deux bromes sur **(13)** empêche toute réaction. Nous avons refait la réaction avec cette fois-ci le dérivé diiodé **(15)** qui a pu se coupler avec **(12)** pour former le diamino-*o*-terphényl **(14)**, avec un faible rendement de 37% (Schéma 4 Voie B). L'étape suivante repose sur la conversion des amines en iode par la réaction de Sandmeyer, mais la réaction ne s'est pas déroulée comme attendu. Nous avons ainsi isolé deux produits issus de la réaction, le premier en minorité étant le composé attendu : le diiodo-*o*-terphényl **(16)**. L'autre majoritaire, après analyses s'est avéré être le 1-iodo-triphénylène **(16')**. Ainsi, la première substitution nucléophile entre un diazonium et un iode s'effectue sans encombre. Mais lors de la seconde substitution nucléophile deux réactions sont possibles : l'attaque nucléophile de l'ion iodure sur le dérivé diazonium, ou bien l'attaque nucléophile du phényle porteur du premier iode (Schéma 5). Les réactions intramoléculaires étant toujours largement favorisées par rapport aux réactions intermoléculaires, cela explique la formation majoritaire du composé 1-iodo-triphénylène **(16')**.

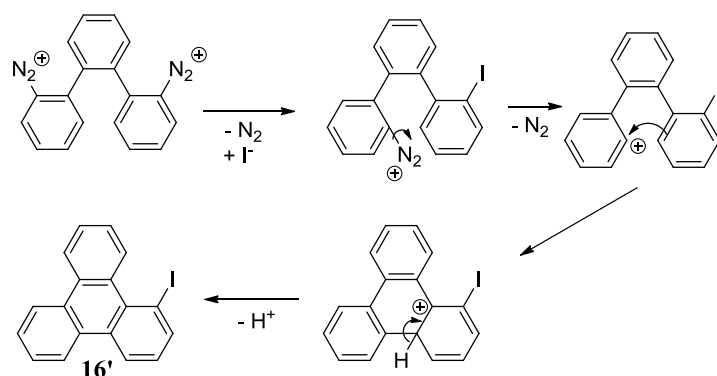
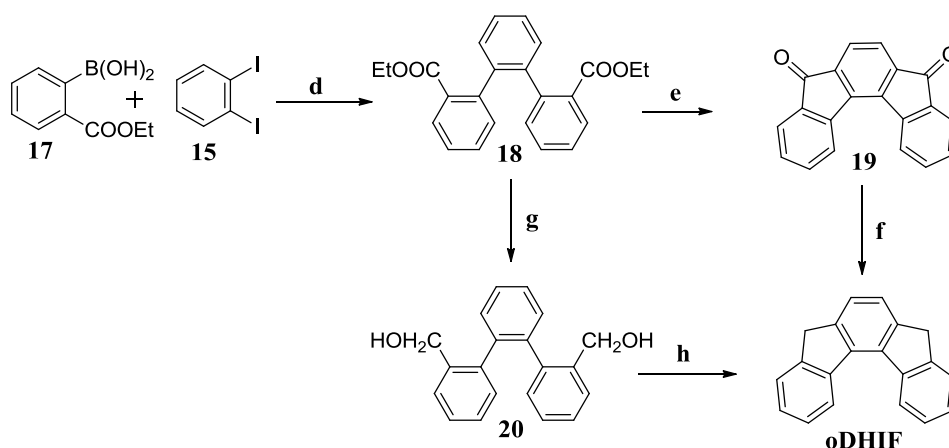


Schéma 5 : Mécanisme supposé de formation du 1-iodo-triphénylène (**16'**)

Nous avons donc abandonné la voie de synthèse passant par la formation du dérivé diaminoterphényl (**14**), pour nous orienter sur une autre voie de synthèse développée par l'équipe (Schéma 6). Celle-ci passe par la synthèse du corps indénofluorène en premier lieu, avec la formation d'un terphényldiester, dont la cyclisation conduit à l'indénofluorène-dione. Le DSF-IF peut alors être obtenu en couplant le 2-lithium-biphényl sur cette dicétone, et cyclisation des fluorénols.



d : K_2CO_3 , $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$, DMF, 130°C , 60% ; **e** : xylènes, MsOH , 130°C ; **f** : KOH , NH_2NH_2 , glycol, 180°C ; **g** : Hydrure de diisobutylaluminium (Dibal), CH_2Cl_2 ; **h** : acide polyphosphorique (PPA), 200°C .

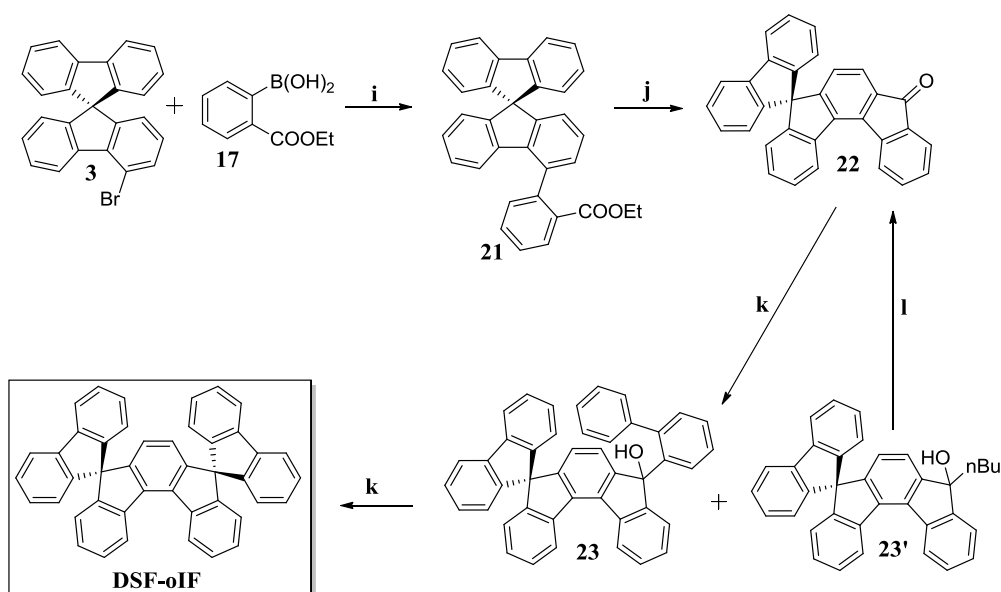
Schéma 6 : Voie de synthèse *via* une dicétone

Le terphényl-diester (**18**) est obtenu en couplant les composés (**17**) et (**15**) par une réaction de couplage de Suzuki. La cyclisation de (**18**) est réalisée en milieu acide, pour former la dicétone (**19**). Cependant, seule la monocyclisation du terphényl-diester (**18**) est observée, et la bicyclisation est difficile à réaliser et demande des conditions drastiques. Il a

été impossible de purifier la dicétone (**19**), celle-ci s'adsorbant fortement sur la silice. Par conséquent il n'a pas été possible de réaliser les étapes suivantes pour la formation du DSF-IF *ortho*. Nous avons pu néanmoins synthétiser en petite quantité le dérivé dihydroindéno[2,1-c]fluorène (**oDHIF**) à partir de (**19**), par une réduction de Wolff-Kishner. Les différentes propriétés de l'**oDHIF** pourront être comparées à celle de son équivalent **DSF-oIF**.

Puisque la dicétone (**19**) était difficilement synthétisable par cette voie, nous avons envisagé une autre approche. Nous avons réduit le terphényl-diester (**18**), pour former le dialcool correspondant (**20**). Mais encore une fois la cyclisation pour former **oDHIF** a été difficile et les rendements n'étaient pas suffisants pour continuer la synthèse vers la dicétone (**19**). Nous avons donc complètement abandonné les voies de synthèses passant par la formation directe du corps terphényl *ortho*.

Face aux nombreuses difficultés, nous avons développé une nouvelle approche pour la synthèse du **DSF-oIF**, en se basant sur nos travaux précédents. En effet, nous pouvons voir un composé DSF-IF comme la fusion de deux SBF *via* un phényle commun, tout dépend alors de la position de substitution souhaitée. Nous avons déjà synthétisé précédemment une plateforme SBF avec un lien *ortho* accessible aisément : le **4-Br-SBF (3)**. Il ne nous restait plus qu'à introduire un fragment phényle-fluorène sur notre plateforme **4-Br-SBF (3)** (Schéma 7).



i : K_2CO_3 , $Pd(dppf)Cl_2$, DMF, $150^\circ C$, 98% ; **j** : xylenes, MsOH, $100^\circ C$, 85% ; **k** : 2-bromo-biphényl, $n-BuLi$, THF, $-78^\circ C$, puis CH_2Cl_2 , BF_3-EtO_2 , 24% ; **l** : CH_2Cl_2 , O_2 , 100%

Schéma 7 : Voie de synthèse *via* le **4-Br-SBF**

Ainsi, nous avons commencé par une réaction de Suzuki pour coupler (**3**) et (**17**) et former le composé (**21**), avec un très bon rendement de 98%. La cyclisation électrophile intramoléculaire de (**21**) est réalisée en milieu acide pour former le composé (**22**) à 85%. On obtient ainsi une monocétone dérivée du corps indénofluorène *ortho* qui est parfaitement manipulable et peut être purifiée par chromatographie sur silice sans aucune perte. Il ne nous reste plus qu'à introduire le deuxième fluorène pour arriver au **DSF-oIF**. Nous avons donc effectué l'échange halogène-lithium sur le 2-bromo-biphényle, et cette espèce lithiée a été couplée sur (**22**). Nous avons alors observé la formation de deux composés : le composé (**23**) attendu et le composé (**23'**). Le composé (**23'**) résulte du mauvais échange halogène-lithium réalisé préalablement avec le *n*-butyllithium. Cet échange s'effectue difficilement sur le 2-bromo-biphényle, d'où une certaine quantité de *n*-butyllithium qui n'a pas réagi et qui va pouvoir se coupler directement sur la cétone (**22**). Même si cette réaction est gênante, on peut aisément transformer le composé (**23'**) en la cétone (**22**) de départ, *via* une oxydation douce de l'alcool. La dernière étape finale pour obtenir le composé **DSF-oIF** est une cyclisation intramoléculaire du composé (**23**) à l'aide d'un acide de Lewis, avec un rendement de 24%. Le rendement global de cette voie de synthèse en quatre étapes est de 20%.

ii) Etude des propriétés RMN

Une assignation complète des signaux protons de chaque molécule a été effectuée avec l'aide de la RMN 2D et des acquisitions COSY (couplage ^1H - ^1H J^1 - J^1), HSQC (couplage ^1H - ^{13}C J^1 - J^1) et HMBC (couplage ^1H - ^{13}C J^1 - J^3) (Figure 33).

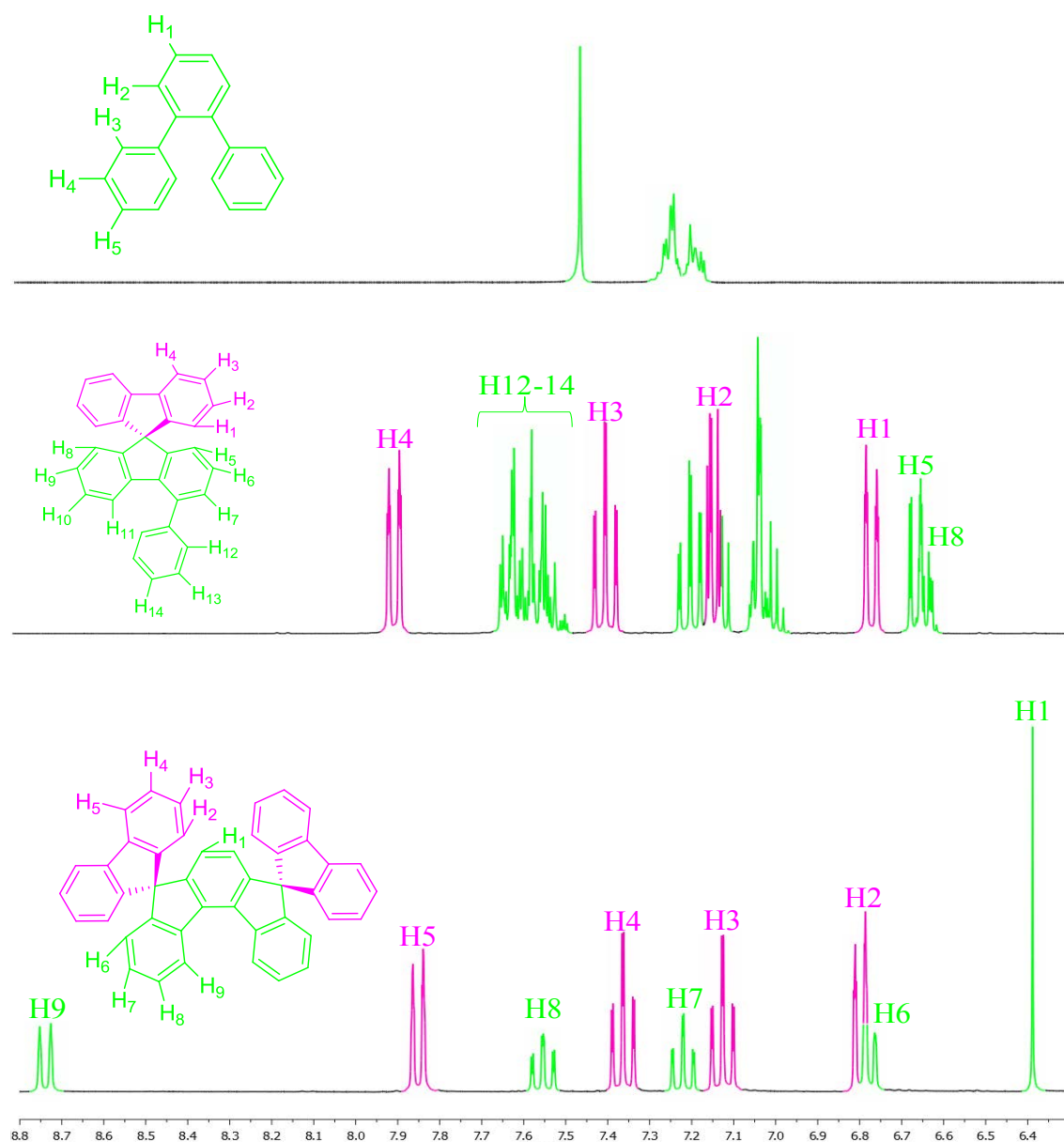


Figure 33 : Spectres ^1H -RMN de l'**oTP**, **4-Ph-SBF** et **DSF-oIF** du haut vers le bas dans CD_2Cl_2

L'étude RMN nous permet d'observer l'éclatement des signaux du corps terphényle dans les composés **oTP**, **4-Ph-SBF** et **DSF-oIF**. Dans l'**oTP**, la gamme de déplacement chimique du corps terphényle couvre seulement 0,4 ppm (de 7,6 à 7,2 ppm). Cette gamme s'étend de 7,9 ppm à 6,6 ppm (1,3 ppm) dans **4-Ph-SBF**, il ne faut cependant pas omettre l'effet du fluorène et son cône de blindage, qui blinde les signaux H5 et H8. Les signaux du

corps terphényl couvrent 2,3 ppm (de 8,7 à 6,4 ppm) dans **DSF-oIF**, avec toujours l'effet des deux fluorènes qui blindent fortement le signal du proton H1. Mais le plus intéressant est le déblindage du signal du proton H9, qui lui se situe dans le cône de déblindage du corps terphényl (fragment dihydroindénofluorène).

3) Etude des propriétés

a) Structures cristallographiques

La structure cristallographique de l'**oTP** a été publiée par Aikawa en 1978.¹⁵ Celle du composé **4-Ph-SBF** a déjà été décrite dans le chapitre 2. La structure de **DSF-oIF** et de l'**oDHIF** ont également été confirmées par diffraction au rayon X sur monocristaux (Figure 34). Les monocristaux ont été obtenus par croissance à partir d'une solution de dichlorométhane/méthanol ou dichlorométhane pur, par lente évaporation des solvants. Les atomes de carbone ont été représentés en gris, et les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté dans les représentations structurales (Figure 34).

Le composé **DSF-oIF** cristallise dans un système triclinique P-1, avec une molécule de **DSF-oIF** présente ainsi qu'une molécule de dichlorométhane. Le piégeage de molécules de solvants est courant et déjà observé dans la famille des composés DSF-IF. Le composé **oDHIF** cristallise dans un système monoclinique C2/c avec une molécule présente dans la maille.

Avec ces structures cristallographiques, nous pouvons définir plusieurs grandeurs caractéristiques à savoir :

- Le **rayon** du corps terphényle, définit par la distance la plus grande séparant deux atomes de carbone
- La **déformation** du corps terphényle, définit par l'angle formé entre les deux phényles externes

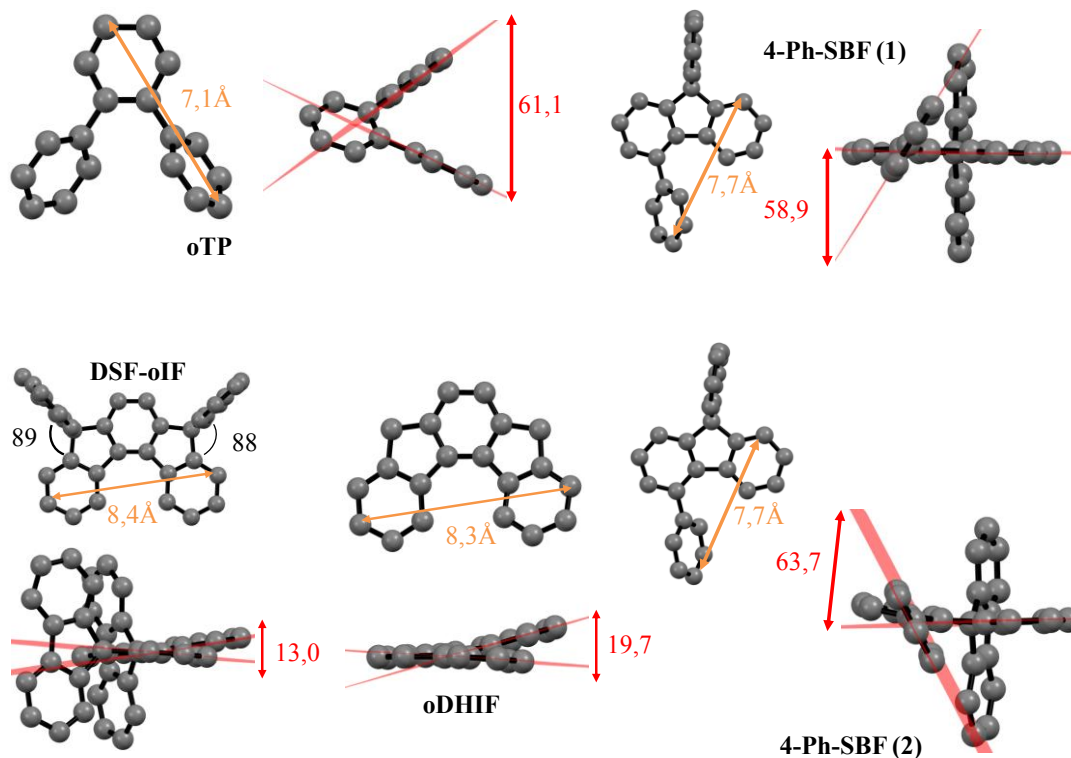


Figure 34 : Structures cristallographiques de l'**oTP**, **4-Ph-SBF**, **oDHIF** et **DSF-oIF** en boules et bâtons

Les données cristallographiques ont été résumées dans le Tableau 13. Le rayon de corps terphényle augmente avec la rigidification des molécules et donc la planarité des phényles, on passe ainsi d'un rayon de 7,1 Å pour l'**oTP** à un rayon de 7,7 Å pour **4-Ph-SBF**, et finalement à 8,4 Å pour **DSF-oIF**. Les ponts méthylènes forcent le corps *o*-terphényl à devenir plus plan, cependant la planarité totale n'est pas atteinte comme on peut l'observer avec les composés **DSF-oIF** et **oDHIF**. En effet, la déformation du corps terphényl est très importante dans l'**oTP** (61°), elle ne diminue pas malgré la rigidification partielle dans la molécule **4-Ph-SBF** avec un angle de 59 et 64 (d'où la possibilité pour la molécule **4-Ph-SBF** de montrer des propriétés d'émission excimérique). Avec la rigidification totale avec le corps dihydroindénofluorène, l'angle de déformation reste de 13° dans la molécule **DSF-oIF**, et même de 20° dans **oDHIF**. Cette déformation importante est toujours due au lien *ortho* et à la forte gêne stérique induite ; on retrouve en effet dans **oDHIF** la présence de distances

carbone-carbone et carbone-hydrogène inférieure à la somme des rayons de Van der Waals des atomes (1,7 Å pour le carbone et 1,2 Å pour l'hydrogène) (Figure 35).⁸

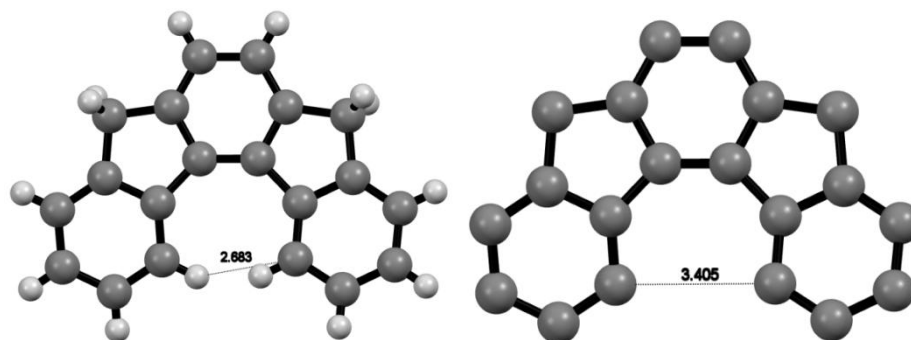


Figure 35 : Interactions intramoléculaires au sein d'**oDHIF**

La déformation est moindre dans le cas de la molécule **DSF-oIF** à cause de la présence sur les ponts méthylènes des fluorènes, qui bloquent les possibilités de déformation. On observe les mêmes distances intramoléculaires C-C et C-H très courtes au sein de **DSF-oIF**.

Tableau 13 : Résumé des propriétés des cristaux

	oTP	4-Ph-SBF		DSF-oIF	oDHIF
		1	2		
Rayon (Å)	7,1	7,7	7,7	8,4	8,3
Déformation du corps terphényle (°)	61,1	58,9	63,7	13,0	19,7

Pour résumer l'étude cristallographique :

- L'ajout des ponts méthylènes permet de rigidifier le corps terphényle et d'augmenter sa planarité.
- Malgré la présence d'un pont méthylène, la molécule **4-Ph-SBF** présente une déformation similaire à celle de l'**oTP**. D'où la possibilité pour **4-Ph-SBF** de former le même excimère que l'**oTP**.
- Le corps terphényle est toujours fortement déformé même avec deux ponts méthylènes pour le rigidifier. Le lien *ortho* induit toujours la présence de distances intramoléculaires C-C et C-H très courtes qui empêche une planarisation complète.

b) Spectroscopie d'absorption
i) Mesures expérimentales

Le spectre d'absorption de l'**oTP** présente une bande large à 233 nm, et une seconde bande moins intense à 277 nm (Figure 36). La libre rotation des phényles externes rompt fortement la conjugaison avec le phényle central de l'**oTP**, d'où la forte bande d'absorption à haute énergie et la faible contribution de la bande à 277 nm qui correspond à la formation des divers conformères plus conjugué (le *para*-terphényl possède une bande à 276 nm qui confirme cela).¹⁶ Le gap optique de l'**oTP** est mesuré à 4,22 eV. La molécule **4-Ph-SBF** a déjà été étudiée et présente des bandes à 297 nm et 308 nm attribuées à l'absorption des fluorènes. Un épaulement autour de 320 nm montre la formation de conformères lié au phényle substituant. Les bandes à 275 nm, 257 nm et 227 nm sont liées à l'absorption des unités phényles et du corps terphényl formé. Le gap optique du **4-Ph-SBF** calculé à 3,82 eV, est fortement restreint par rapport à celui de l'**oTP** (4,22 eV).

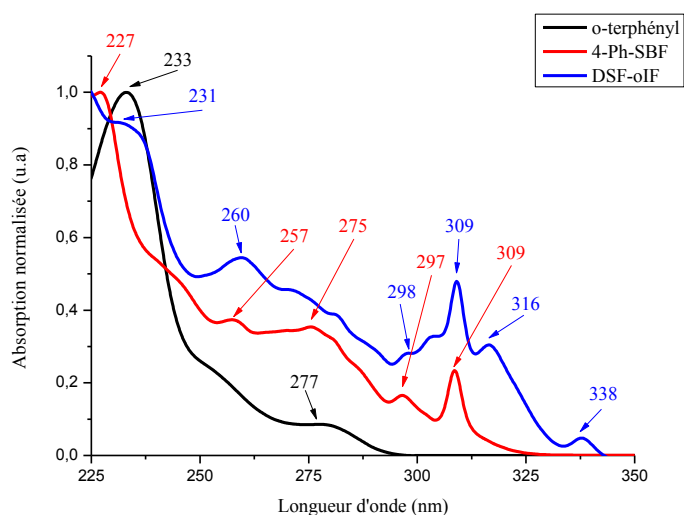


Figure 36 : Spectres d'absorption de l'**oTP**, **4-Ph-SBF** et **DSF-oIF** en solution dans le cyclohexane

La molécule **DSF-oIF** présente de nombreuses bandes d'absorption, les bandes à 316 nm et 338 nm sont attribuées à l'absorption du corps *ortho* dihydroindénofluorène au sein de la molécule. On retrouve les bandes à 298 nm et 309 nm qui proviennent de l'absorption des unités fluorènes et leurs transitions π - π^* . L'absorption du corps *ortho*-terphényl est également visible avec la bande à 231 nm. Les bandes d'absorption à 260 nm et 280 nm sont attribuées aux unités phényles. Le gap optique du **DSF-oIF** calculé à 3,61 eV, est fortement réduit par

rapport à celui de l'**oTP** (4,22 eV) et celui du **4-Ph-SBF** (3,82 eV) à cause de la forte rigidification du corps terphényl.

Tableau 14 : Données d'absorption de l'**oTP**, du **4-Ph-SBF** et du **DSF-oIF**

	λ_{abs} (nm) [$10^4 \epsilon$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)]	Gap _{opt} (nm / eV)
oTP	233 (2,9) – 277 (0,2)	293 / 4,22
4-Ph-SBF	227 - 257 - 275 -297 (0,7) – 309 (1,4)	324 / 3,82
DSF-oIF	231 - 260 - 280 - 298 (1,6) - 309 (2,8) -316 (1,8) – 338 (0,3)	342 / 3,61

ii) Modélisation moléculaire

Les calculs de DFT et TD-DFT (B3LYP/6-311G+(d,p)) ont été réalisés afin de mieux comprendre les phénomènes d'absorption (Figure 37).

L'étude du **4-Ph-SBF** a déjà été faite dans le chapitre 2, la première transition s'effectuait entre la HOMO (localisée sur le corps SBF) et la LUMO (localisée sur le fragment phényl-fluorène), avec une faible force d'oscillateur (f : 0,060) due à la rupture de conjugaison apportée par la position 4.

L'**oTP** et le **DSF-oIF** ont également une première transition HOMO/LUMO ; dans le cas du **DSF-oIF** la force d'oscillateur est faible (f : 0,029) dû au mauvais recouvrement entre la HOMO (localisée sur les fluorènes et le phényle central du corps terphényl) et la LUMO (localisée sur le corps terphényl). Cette force d'oscillateur faible pour la première transition à 329 nm, est en accord avec le faible coefficient d'extinction de la première bande d'absorption à 338 nm (3000 L.mol⁻¹.cm⁻¹). La seconde transition s'effectue entre la HOMO-1 (localisée sur le corps terphényl) et la LUMO à 318 nm, avec une forte force d'oscillateur due au bon recouvrement des orbitales (f : 0,319 > 0,07) ; qui est cohérent avec la spectroscopie d'absorption (bande à 316 nm, ϵ : 18000 L.mol⁻¹.cm⁻¹).

Pour l'**oTP**, la transition HOMO/LUMO à 270 nm (les deux orbitales sont localisées sur le corps terphényle) a une force d'oscillateur élevée (f : 0,196), en contradiction avec le faible coefficient d'extinction mesuré pour la première bande d'absorption à 277 nm (2000 L.mol⁻¹.cm⁻¹). Cette forte transition est en contradiction avec la forte rupture de conjugaison observée en absorption. Comme dans le cas du **4-Ph-SBF**, la seconde transition de l'**oTP** est une transition HOMO/LUMO+1 à 265 nm avec une très faible force d'oscillateur (f : 0,007 < 0,07).

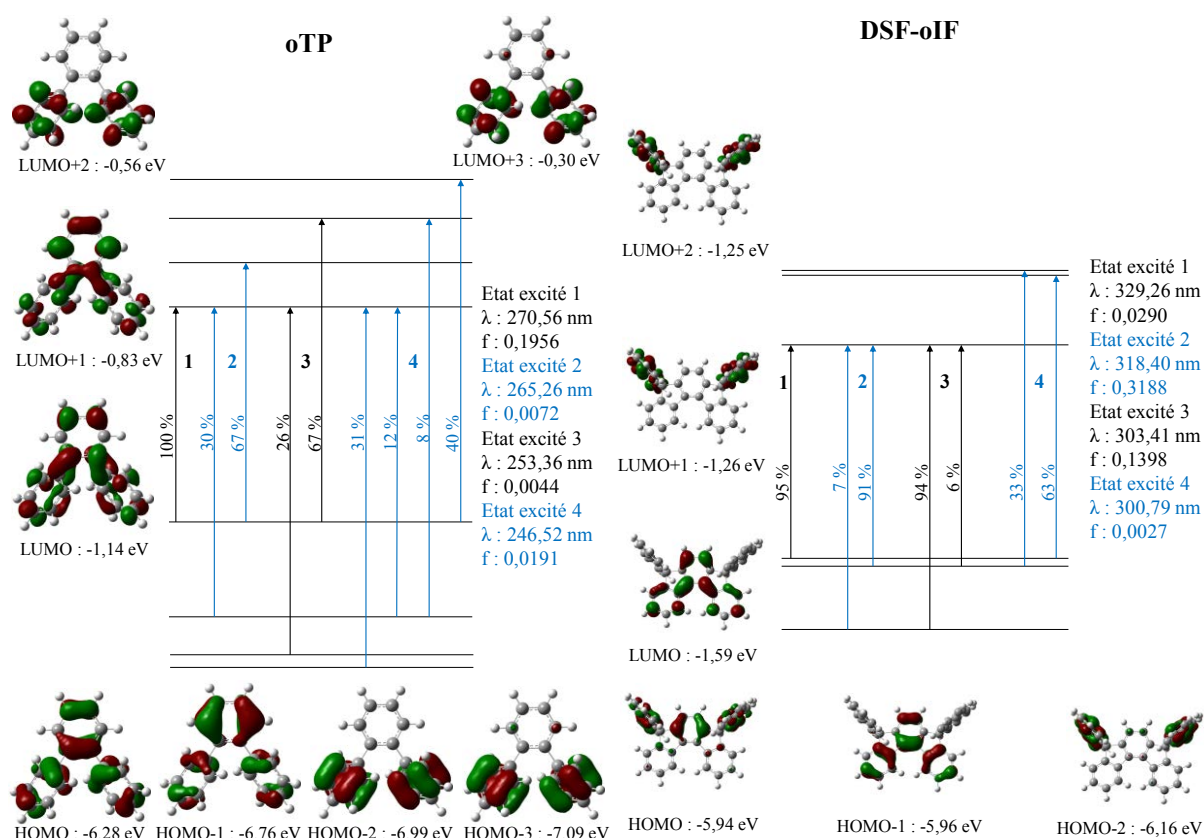


Figure 37 : Diagrammes des orbitales frontières de l'**oTP** et du **DSF-oIF** et les quatre premières transitions électroniques, calculées par DFT et TD-DFT (B3LYP / 6-311G+(d,p)), les densités électroniques sont représentées avec un rayon de $0,04 [e \text{ bohr}^{-3}]^{1/2}$

c) Spectroscopie d'émission

i) Mesures expérimentales

L'émission de l'**oTP** est très large et complètement déstructurée avec une largeur à mi-hauteur importante de 95 nm et un maximum à 358 nm (Figure 38). Le déplacement de Stokes est élevé ($81 \text{ nm}/8168 \text{ cm}^{-1}$), caractéristique de l'émission excimérique du composé. L'émission de **4-Ph-SBF** s'affine comparée à celle de l'**oTP**, avec une largeur à mi-hauteur de 57 nm. L'émission reste centrée dans l'UV avec un maximum toujours situé à 358 nm. Comme nous l'avons montré dans les parties précédentes, l'émission de **4-Ph-SBF** provient, de la formation d'excimères intramoléculaires. Cependant, la rigidification partielle du corps terphényl a permis d'affiner fortement l'émission excimérique de **4-Ph-SBF**, comparé à celle de l'**oTP**. Le fait que l'émission reste centrée à la même longueur d'onde confirme que l'espèce excimérique est la même entre les deux molécules.

Enfin, le spectre d'émission de **DSF-oIF** est fin avec une largeur à mi-hauteur de seulement 36 nm, et bien structuré avec deux maxima à 343 nm et 358 nm. L'émission est l'image miroir du spectre d'absorption, et reste localisée dans l'UV. L'émission très structurée va de pair avec la rigidification totale du corps terphényl, qui empêche également toute possibilité de formation de l'excimère lié au lien *ortho*, l'émetteur ici est bien le corps dihydroindénofluorène.

Il est intéressant de noter que l'on trouve dans chaque spectre d'émission des trois composés un maximum à 358 nm, qui semble donc lié à l'émission du corps terphényl.

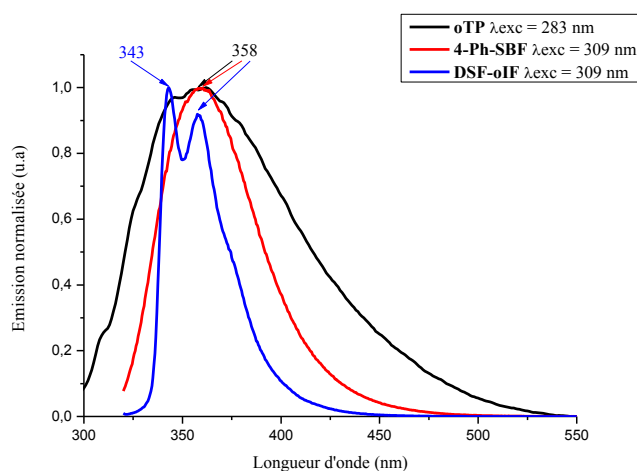


Figure 38 : Spectres d'émission de fluorescence de l'**oTP**, **4-Ph-SBF** et du **DSF-oIF** dans le cyclohexane

ii) Mesure des déclins de fluorescence

Les déclins de fluorescence sont monoexponentiels pour les trois molécules, ce qui indique un seul état excité émissif (Figure 39). La mesure du déclin de fluorescence de l'**oTP** a été la plus délicate. En effet, le banc de mesure et plus particulièrement le laser pulsé ne permettait pas de descendre à une longueur d'onde d'excitation plus basse que 290 nm. Nous avons donc dû exciter la molécule dans la zone correspondant aux conformères et particulièrement au conformère électronique équivalent au **p-terphényl** (maximum d'absorption du p-terphényl : 277 nm).¹⁶ Il aurait été plus rigoureux d'exciter l'**oTP** dans la zone d'absorption de formation de l'excimère à 233 nm, qui va correspondre à la structure la plus tordue ; mais l'appareillage ne le permettait pas. Par conséquent, le temps de vie de l'**oTP** est très court avec seulement 0,92 ns, et coïncide avec la durée de vie de l'isomère **p-terphényl** qui est de 0,95 ns.

La durée de vie du **4-Ph-SBF** est beaucoup plus longue (4,20 ns), et est caractéristique de l'émission d'un excimère. Le temps de vie du composé **DSF-oIF** est encore plus long avec 7,03 ns, mais correspond cette fois à l'émission du corps dihydroindénofluorène.

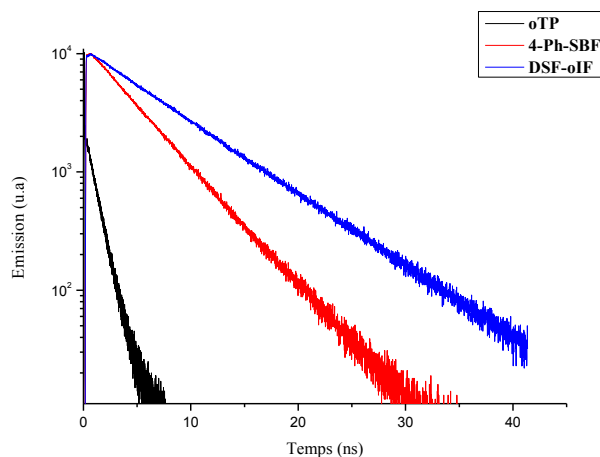


Figure 39 : Déclin de fluorescence des composés, $\lambda_{\text{exc}} = 300$ nm (290 nm pour l'oTP)

iii) Mesures de l'énergie de l'état triplet

Le spectre de phosphorescence de **4-Ph-SBF** est complètement déstructuré et conduit à une énergie de l'état triplet de 2,77 eV, supérieure à celle du composé **oTP** mesuré à 2,67 eV.¹⁷ Cette hausse de l'état triplet est probablement due à la gêne stérique induite par la rigidification partielle du corps terphényl du 4-SBF (Figure 40).

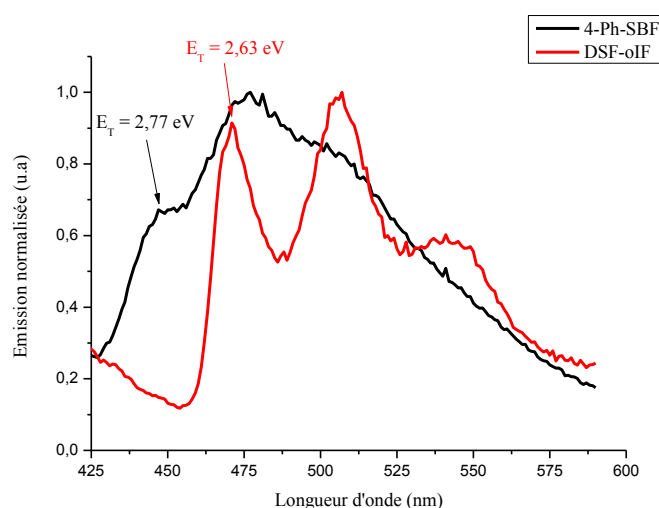


Figure 40 : Spectres d'émission à 77K de **4-Ph-SBF** et **DSF-oIF**, contribution de phosphorescence

Au contraire, le spectre d'émission du **DSF-oIF** est bien structuré avec un premier pic de phosphorescence mesuré à 471 nm, soit un niveau d'énergie de l' E_T de 2,63 eV. Malgré la rigidification totale du corps terphényl on retrouve les mêmes propriétés d'émission pour l'état triplet du **DSF-oIF** que celle du composé **oTP**. Ce comportement avait déjà été observé pour les isomères *para* et *méta* du corps indénofluorène.¹⁸

Tableau 15 : Résumé des propriétés d'émission

	λ_{em} (nm) ^a	Φ (%) ^a	E_T (eV) ^b	τ (ns) [λ_{em} (nm)] ^a
oTP	358	-	2,67	0,92 [360 nm]
4-Ph-SBF	358	40	2,77	4,20 [360 nm]
DSF-oIF	343-358	50	2,63	7,03 [360 nm]

a : dans le cyclohexane, **b** : dans le 2-méthyl-THF

iv) Modélisation moléculaire

Tout comme dans la première partie, nous nous sommes intéressés à la modélisation de l'état excité de l'**oTP** et du **DSF-oIF**. Pour cela nous avons optimisé la géométrie des molécules à l'état fondamental et à l'état excité à l'aide de calculs DFT et TD-DFT (B3LYP/6-311G(d,p)). Pour plus de simplicité, nous avons de nouveau indexé les unités phényles du corps *ortho*-terphényl (Figure 41), et nous avons mesuré les différents angles caractéristiques à l'état fondamental et à l'état excité :

- L'angle dièdre entre les phényles A et B (angle de déformation du fluorène dans **4-Ph-SBF**)
- L'angle dièdre entre les phényles A et C
- L'angle dièdre entre les phényles B et C

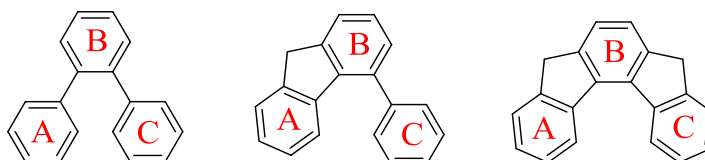


Figure 41 : Indexation des unités phényles dans l'**oTP**, **4-Ph-SBF** et **DSF-oIF** pour les calculs des angles de déformation et angles dièdres

Nous pouvons observer à l'état fondamental :

- Les calculs respectent la symétrie des molécules **oTP** et **DSF-oIF** avec des angles dièdres (A-B et B-C) égaux.

- Une forte déformation de l'**oTP** avec tous les angles dièdres supérieurs à 50°, ce qui rompt fortement la conjugaison d'où le maximum d'absorption situé à 233 nm ; ce qui est cohérent avec la structure obtenue en cristallographie.
- Une faible déformation du corps *ortho*-terphényl dans le **DSF-oIF**, avec des angles dièdres faibles (entre 10 et 20 °). On observe bien l'aplanissement (qui n'est pas totale) du corps *ortho*-terphényl dans le **DSF-oIF** avec les angles A-B et B-C faibles (10°), en accord avec les observations faites en cristallographie. L'aplanissement forcé du corps terphényl augmente la conjugaison, comme observé en spectroscopie d'absorption.
- L'étude du **4-Ph-SBF** a déjà été réalisée dans la première partie, on note donc un angle de déformation A-B très faible dû au pont méthylène, et deux angles dièdres (A-C et B-C) élevés dû à la gêne stérique de la position 4.

Tableau 16 : Résumé des mesures de déformation et d'angle sur les structures optimisées par calcul DFT et TD-DFT B3LYP/6-311G(d,p)

		oTP	4-Ph-SBF	DSF-oIF
Etat fondamental	Angle A-C (°)	58,44	71,96	21,12
	Angle B-C (°)	53,34	69,57	10,56
	Angle A-B (°)	53,33	3,11	10,56
Etat excité	Angle A-C (°)	34,30	45,07	23,40
	Angle B-C (°)	23,66	29,13	11,74
	Angle A-B (°)	23,66	17,02	11,74

A l'état excité, on peut observer un comportement différent pour les molécules :

- Les trois angles dièdres du **DSF-oIF** n'évoluent pratiquement pas comparé à l'état fondamental, la rigidité apportée par les ponts méthylènes empêche toute évolution du corps *ortho*-terphényl. La symétrie de la molécule est toujours respectée avec des angles dièdres A-B et B-C égaux.
- Le comportement de l'**oTP** et du **4-Ph-SBF** sont assez similaires. On observe une diminution des angles dièdres A-C et B-C (et même l'angle A-B dans l'**oTP**) dans les deux molécules afin de maximiser l'interaction entre les phényles A et C. Dans le **4-Ph-SBF**, l'angle dièdre A-B augmente malgré la rigidification apportée par le pont méthylène afin justement de maximiser cette interaction entre les phényles A et C.

Les calculs théoriques ont permis de confirmer le comportement similaire des composés **oTP** et **4-Ph-SBF** à l'état excité, en accord avec la spectroscopie de fluorescence qui conduisait au même maximum d'émission. La modélisation de l'état fondamental est très cohérente avec les observations faites lors de l'étude cristallographique, à savoir la molécule de l'**oTP** qui est fortement déformée, la molécule de **4-Ph-SBF** qui présente de forts angles dièdres A-C et B-C et une faible déformation de l'angle A-B. Enfin la molécule de **DSF-oIF** qui présente une faible déformation du corps *ortho*-terphényl.

La modélisation de l'état excité de l'**oTP** a permis de montrer la même localisation de l'espèce excimérique que pour **4-Ph-SBF**, avec toujours la présence de distances C-C inférieure au rayon de Van der Waals (3,4 Å) ⁸ à l'état excité (Figure 42). On note toutefois que l'excimère de l'**oTP** est plus étendu que celui du **4-Ph-SBF** (Figure 17), la rigidification apportée par le pont méthylène dans **4-Ph-SBF** empêche la molécule de pleinement maximiser l'interaction entre les phényles A et C. La rigidification partielle peut également expliquer la largeur à mi-hauteur de l'émission plus importante pour l'**oTP** (95 nm) que pour **4-Ph-SBF** (57 nm).

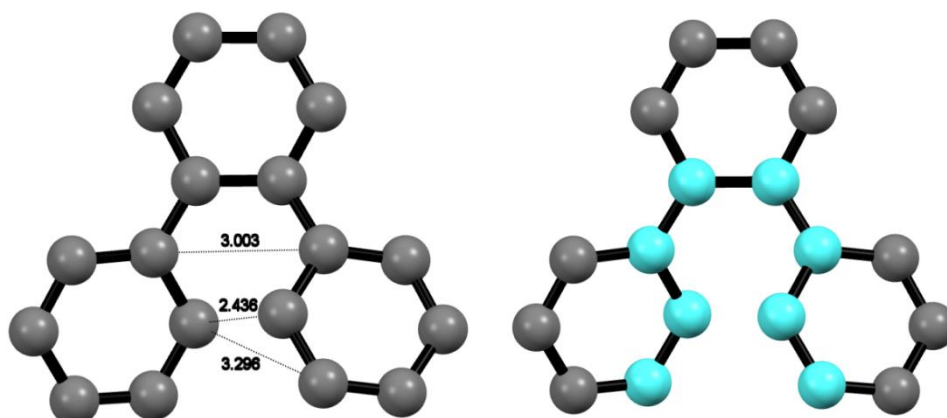


Figure 42 : Mise en évidence des distances carbone-carbone courtes dans la modélisation de l'état excité de l'**oTP** (gauche) et représentation de l'interaction excimérique sur l'**oTP** (droite) (en bleu clair)

En conclusion générale, la rigidification du corps *ortho*-terphényl conduit à une modification importante des propriétés optiques :

- La rigidification partielle dans la molécule **4-Ph-SBF** permet de conserver l'émission excimérique de l'**oTP**, mais permet d'augmenter fortement le niveau d'énergie de l'état triplet.

- La rigidification totale dans la molécule **DSF-oIF** supprime l'émission excimérique de l'**oTP** et permet une émission fine et structurée, tout en conservant le même niveau d'énergie de l' E_T .

d) Etude des propriétés électrochimiques

L'étude électrochimique va nous permettre de compléter les observations faites en spectroscopie d'absorption.

Les principales différences sont observables dans la zone anodique (Figure 43), avec le potentiel seuil d'oxydation qui est mesuré à 1,67 V pour l'**oTP**, 1,55 V pour **4-Ph-SBF** et 1,47 V pour le **DSF-oIF**. On détermine un niveau d'énergie de la HOMO de -6,07 eV, -5,95 eV et -5,87 eV respectivement. Soit une hausse du niveau de la HOMO due à la rigidification de 0,2 eV entre l'**oTP** et le **DSF-oIF**. En effet, la rigidification va permettre une meilleure conjugaison entre les phényles du corps terphényl, d'où l'élévation du niveau de la HOMO.

On observe également l'influence de la rigidification dans la zone cathodique, aucune réduction n'est observée, mais on peut déterminer les potentiels seuils de réduction à -2,51 V pour l'**oTP**, -2,45 V pour **4-Ph-SBF** et -2,40 V pour le **DSF-oIF**. Ainsi, les niveaux d'énergies de la LUMO sont calculés à -1,89 eV, -1,95 eV et -2,00 eV respectivement. Le niveau de la LUMO baisse de 0,11 eV à cause de la rigidification du corps terphényl.

Par conséquent, le gap électrochimique des molécules est calculé à respectivement 4,18, 4,00 et 3,87 eV pour l'**oTP**, le **4-Ph-SBF** et le **DSF-oIF** (Figure 44). Soit une contraction du gap électrochimique de 0,31 eV, une contraction qui confirme les observations faites en spectroscopie d'absorption bien que la contraction calculée à partir de l'étude électrochimique soit plus faible que celle calculée via les spectres d'absorption (0,61 eV).

Tableau 17 : Résumé des propriétés électrochimiques des composés

	$E_{\text{onset ox}}$ (V)	HOMO (eV)	$E_{\text{onset red}}$ (V)	LUMO (eV)	Gap élect (eV)	Gap opt (eV)
oTP	1,67	-6,07	-2,51	-1,89	4,18	4,22
4-Ph-SBF	1,55	-5,95	-2,45	-1,95	4,00	3,82
DSF-oIF	1,47	-5,87	-2,40	-2,00	3,87	3,61

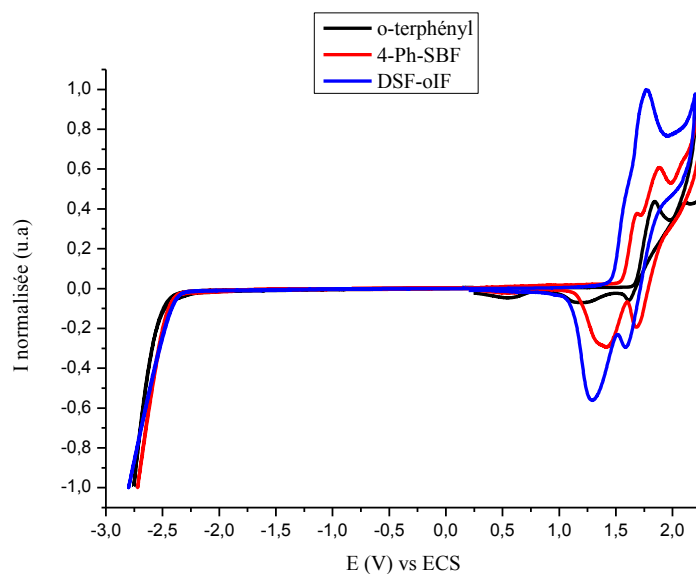


Figure 43 : Voltamogrammes de réduction et d'oxydation dans le CH_2Cl_2 (Bu_4NPF_6 0,2 M), des composés ($5 \cdot 10^{-3}\text{M}$), électrode de travail: disque de platine de 1mm de diamètre, vitesse de balayage à 100 mV/s

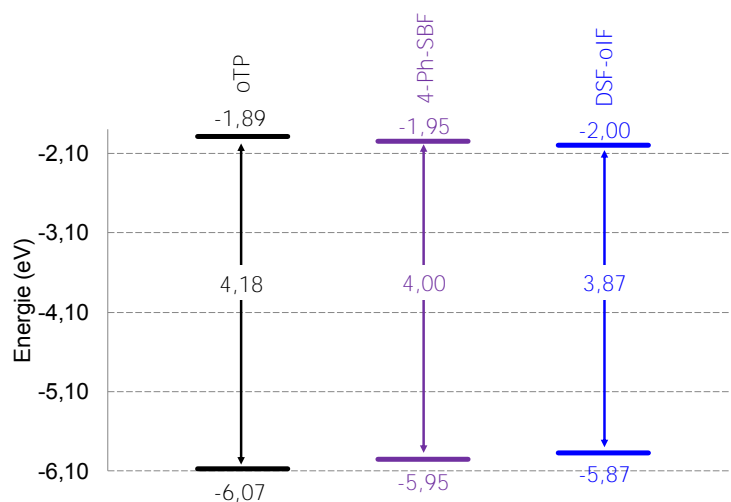


Figure 44 : Représentation des niveaux d'énergie HOMO et LUMO de l'**oTP**, **4-Ph-SBF** et **DSF-oIF**, déterminés par électrochimie

Pour conclure, la rigidification du corps terphényl a permis de :

- Baisser le niveau de la LUMO de 0,11 eV et d'augmenter celui de la HOMO de 0,2 eV grâce à l'augmentation de la conjugaison
- Réduire le gap électrochimique, nous avons observé ce phénomène avec la spectroscopie d'absorption bien qu'en électrochimie l'effet soit plus modéré avec une baisse de seulement 0,31 eV (0,61 eV de réduction pour le gap optique)

IV) Conclusion

Pour résumer cette longue étude, nous avons réussi à expliquer les propriétés d'émission inhabituelles des dérivés 4-SBF. L'étude conjointe des propriétés associées à la caractérisation des structures, nous a permis de montrer que l'émission des composés 4-SBF provenait de la formation d'excimères intramoléculaires. Plusieurs études ont été menées pour prouver ce phénomène :

- Dans la première partie, nous avons cherché à rompre la conjugaison entre l'aryle substituant et le fluorène à l'aide de groupement encombrant. La modulation de l'encombrement a permis de modifier les propriétés optiques des composés substitués en position 2 et 4. L'étude poussée des durées de vie de fluorescence a démontré la formation et la présence de l'émission excimérique des 4-SBF. Enfin, l'étude théorique de l'état excité des composés 2-SBF et 4-SBF nous a montré la localisation exacte de l'excimère.
- Dans la seconde partie, nous avons supprimé à l'aide d'un espaceur les interactions *via* le lien *ortho* entre le substituant aryle et le fluorène. Cet espaceur nous a permis de redémontrer l'équivalence électronique entre le lien *ortho* et le lien *para* du SBF, les propriétés optiques des composés *ortho* et *para* étant identiques.
- Dans la dernière partie, nous avons étudié l'impact de la rigidification du corps terphényl *ortho* sur les propriétés. La rigidification progressive a complètement modifiée les propriétés optiques de l'**oTP**. Elle a mis à jour l'émission excimérique semblable entre l'**oTP** et le **4-Ph-SBF**, finalisant nos conclusions sur l'émission des dérivés 4-SBF.

Ainsi, à l'état excité les dérivés 4-SBF vont se déformer pour former une interaction excimérique entre le substituant et le fluorène, ceci malgré la présence du pont méthylène rigidifiant partiellement la molécule. Les propriétés d'émission des molécules **44BSF**, **DBFSF4** et **DBTSF4**,^{1,2,3} (Figure 1) pourraient être expliquée par la présente étude.

V) Perspectives

Il peut être intéressant d'étudier et d'amplifier et/ou moduler l'émission excimérique des dérivés 4-aryle-SBF en modifiant le substituant aryle. L'incorporation de polyaryles plus

étendus de type phénanthrène par exemple devrait augmenter l'interaction entre le substituant et le fluorène et décaler la longueur d'onde d'émission des excimères (Figure 45).

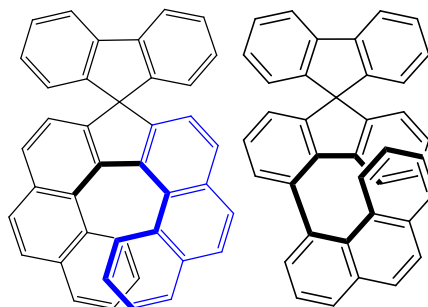


Figure 45 : Amélioration de l'émission excimérique des 4-SBF *via* le spiro[cyclopenta[1,2-c:4,3-c']diphénanthrène-9,9'-fluorene] (gauche) ou 4-Phénanthrène-SBF (droite)

Toutefois, cet exemple du 4-phénanthrène-SBF introduira en plus la problématique de la chiralité propre des systèmes hélicènes. Malgré le problème de la chiralité, qui posera des soucis de purification et de pureté chirale, les premières cibles que l'on peut imaginer nous laissent prévoir des émissions excimériques centrées à 450 nm.^{19,20}

VI) Bibliographie

1. Jiang, Z.; Yao, H.; Zhang, Z.; Yang, C.; Liu, Z.; Tao, Y.; Qin, J.; Ma, D., *Org. Lett.* **2009**, *11* (12), 2607-2610.
2. Dong, S.-C.; Gao, C.-H.; Zhang, Z.-H.; Jiang, Z.-Q.; Lee, S.-T.; Liao, L.-S., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (41), 14224-14228.
3. Dong, S.-C.; Gao, C.-H.; Yuan, X.-D.; Cui, L.-S.; Jiang, Z.-Q.; Lee, S.-T.; Liao, L.-S., *Org. Electron.* **2013**, *14* (3), 902-908.
4. Birks, J. B., *Rep. Prog. Phys.* **1975**, *38* (8), 903.
5. Thirion, D.; Poriel, C.; Métivier, R.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Jeannin, O., *Chem. Eur. J.* **2011**, *17* (37), 10272-10287.
6. Yin, J.; Rainka, M. P.; Zhang, X.-X.; Buchwald, S. L., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (7), 1162-1163.
7. Schenk, H., *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28* (2), 625-628.
8. Bondi, A., *J. Phys. Chem.* **1964**, *68* (3), 441-451.
9. Banerjee, A.; Sahana, A.; Guha, S.; Lohar, S.; Hauli, I.; Mukhopadhyay, S. K.; Sanmartín Matalobos, J.; Das, D., *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (10), 5699-5704.
10. Winnik, F. M., *Chem. Rev.* **1993**, *93* (2), 587-614.
11. Thirion, D.; Romain, M.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (15), 7149-7157.
12. Zhou, Y.; Zhu, C.-Y.; Gao, X.-S.; You, X.-Y.; Yao, C., *Org. Lett.* **2010**, *12* (11), 2566-2569.
13. Cho, Y. J.; Kim, O. Y.; Lee, J. Y., *Org. Electron.* **2012**, *13* (3), 351-355.
14. Liu, T.; Sun, H.; Fan, C.; Ma, D.; Zhong, C.; Yang, C., *Org. Electron.* **2014**, *15* (12), 3568-3576.
15. Aikawa, S.; Maruyama, Y.; Ohashi, Y.; Sasada, Y., *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34* (9), 2901-2904.

16. Romain, M.; Thiery, S.; Shirinskaya, A.; Declairieux, C.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Métivier, R.; Poriel, C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (4), 1176-1180.
17. Front Matter. In *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2008; pp I-XVIII.
18. Poriel, C.; Metivier, R.; Rault-Berthelot, J.; Thirion, D.; Barriere, F.; Jeannin, O., *Chem. Commun.* **2011**, *47* (42), 11703-11705.
19. Sakai, H.; Shinto, S.; Araki, Y.; Wada, T.; Sakanoue, T.; Takenobu, T.; Hasobe, T., *Chem. Eur. J.* **2014**, *20* (32), 10099-10109.
20. Oyama, H.; Nakano, K.; Harada, T.; Kuroda, R.; Naito, M.; Nobusawa, K.; Nozaki, K., *Org. Lett.* **2013**, *15* (9), 2104-2107.

Chapitre 4

Exploration de l'architecture
Donneur-*Spiro*-Accepteur

I) Introduction	203
II) Synthèse des molécules D-Spiro-A	208
1) Dérivés du Fluorène	209
2) Dérivés de TXO ₂	210
3) Dérivés de DAF	212
4) Etude des propriétés RMN	216
III) Etude des propriétés des molécules D-Spiro-A	220
1) Structures cristallographiques	220
2) Spectroscopie d'absorption	224
i) Mesures expérimentales	224
ii) Modélisation moléculaire	228
3) Spectroscopie d'émission	232
i) Spectres d'émission	232
ii) Mesures des durées de vie	235
iii) Mesures de l'énergie de l'E _T	236
4) Solvatochromisme	239
i) SIA-F	240
ii) SIA-TXO ₂	241
iii) SIA-DAF	242
iv) SQPTZ-F	244
v) SQPTZ-TXO ₂	245
vi) SQPTZ-DAF	246
5) Etude des propriétés électrochimiques	248
6) Analyses thermiques	253
IV) Application en tant que couche actives en OLED et/ou PhOLED	255
V) Bibliographie	261

I) Introduction

Dans l'étude que nous avons menée dans le chapitre 2 sur les dérivés de SBF, nous avons pu mettre en évidence que l'introduction d'un seul groupement donneur ou accepteur sur l'un des systèmes π d'un composé 2π -1spiro impactait peu les performances des dispositifs OLED et/ou PhOLED l'utilisant dans sa couche active. Actuellement, la plupart des matrices décrites dans la littérature possèdent un caractère ambipolaire ^{1,2,3}, induisant des mobilités élevées mais surtout équivalentes entre trous et électrons. La modulation aisée du niveau de la LUMO et de celui de la HOMO afin de faciliter l'injection des charges est aussi une des caractéristiques de ce type de molécule ambipolaire. Il faut cependant veiller à séparer spatialement les groupements donneurs et accepteurs dans la molécule, afin d'éviter l'extension de la conjugaison, qui ferait diminuer drastiquement le niveau de l' E_s (équivalent à l'écart HOMO/LUMO) ce qui serait bénéfique pour l'injection des charges mais surtout ferait diminuer l' E_T ce qui serait très néfaste si on garde comme objectif l'accès à des molécules hôtes pour dopant bleu. Pour cela les charges doivent être séparées à l'aide d'un espaceur, qui évitera le recouvrement orbitalaire entre les deux groupes donneur et accepteur. Cependant, l'ajout d'un espaceur introduit fatalement la possibilité d'une extension de la conjugaison, et par conséquent l'abaissement de l' E_T de la molécule. Pour pallier à ce problème de conjugaison via l'espaceur, différentes méthodes de rupture de la conjugaison sont utilisées dans la littérature pour séparer les groupements donneur et accepteur. L'une d'entre elle se base sur le choix de la position de substitution (*ortho*, *méta* ou *para*). En effet, un lien *méta* est un bon moyen pour garantir une rupture efficace de la conjugaison, comme nous l'avons décrit brièvement dans le chapitre 2 ^{4,5} (Figure 1).

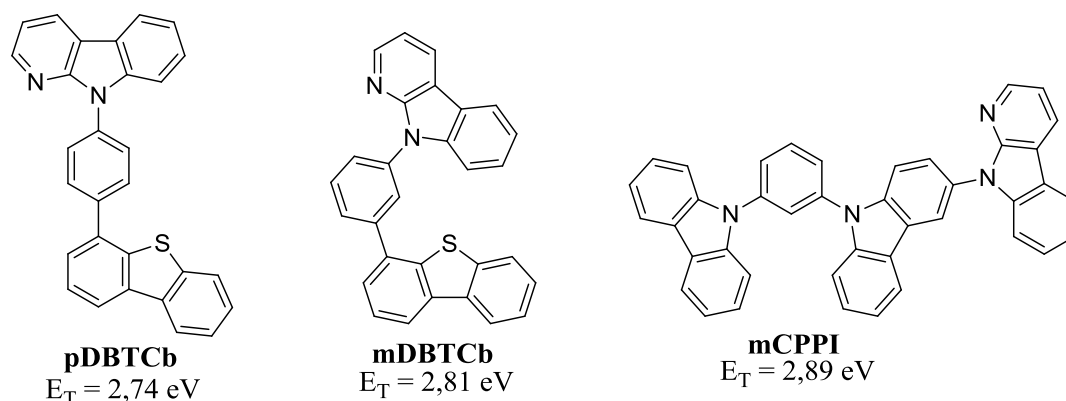


Figure 1 : Molécules utilisant un lien *méta* pour rompre la conjugaison ^{4,5}

Les travaux de l'équipe d'Y.-J. Na ⁴ montrent bien l'intérêt de choisir la position *méta* par rapport à la position *ortho*. La molécule **mDBTCb** (Figure 1) possède un niveau de

HOMO et LUMO de -6,15 et -2,66 eV respectivement, et son niveau d'énergie de l' E_T est de 2,81 eV. Son homologue basé sur le lien *para* (**pDBTCb**) possède lui un niveau HOMO de -6,28 eV et LUMO de -2,84 eV. Le niveau d'état triplet est lui aussi influencé par le lien de substitution avec un E_T de 2,74 eV pour **pDBTCb**, abaissé de 0,07 eV par rapport à son homologue *méta* (**mDBTCb**) dû à l'extension de conjugaison. Cela influe sur les performances des dispositifs PhOLEDs bleues avec 19,8 % d'EQE pour **mDBTCb** et de 16,2% pour **pDBTCb**.⁴

Une deuxième méthode consiste à placer judicieusement au sein de la structure moléculaire des groupements encombrants. Les répulsions stériques vont alors empêcher toute possibilité de conjugaison entre les unités aromatiques^{6,7} (Figure 2).

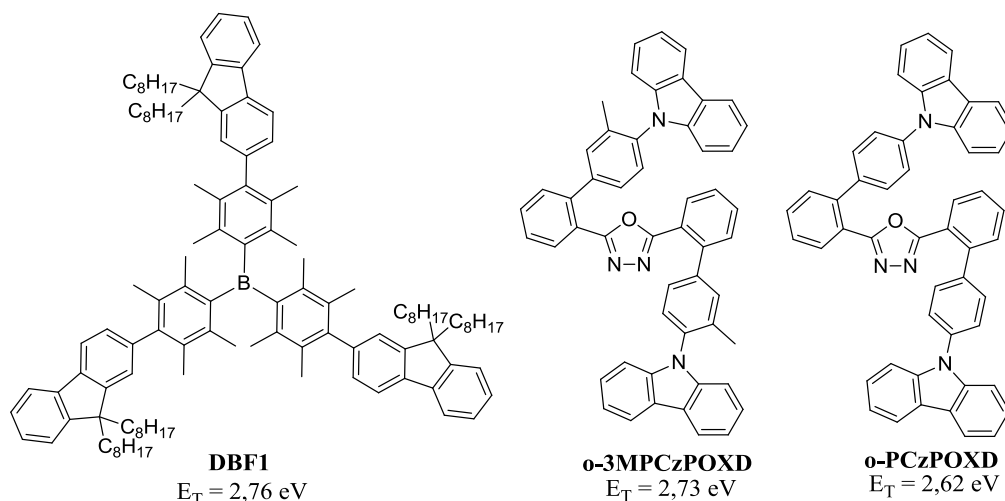


Figure 2 : Molécules utilisant un encombrement stérique pour rompre la conjugaison^{6,7}

Le placement des méthyles dans la molécule **o-3MPCzPOXD**⁷ (E_T : 2,73 eV) (Figure 2) a permis d'augmenter le niveau d'énergie de l' E_T de 0,11 eV, comparé à la molécule dépourvue de méthyles (**o-PCzPOXD**) ($E_T = 2,62 \text{ eV}$). Les performances des dispositifs PhOLEDs verts basées sur l'architecture suivante : ITO/MoO₃/NPB (70 nm)/TCTA (5 nm)/Matrice:Ir(ppy)₃ 8% (10nm)/TPBi (35 nm)/LiF/Al, montrent des résultats de 15,2% d'EQE pour **o-3MPCzPOXD** et de 12,9% pour **o-PCzPOXD**. Là encore, l'effet de l'augmentation de l' E_T à une influence directe sur les performances.

Enfin, une autre méthode consiste à séparer à l'aide du pont spiro les groupements donneur et accepteur^{8,9,10} (Figure 3). Le pont spiro impose un angle de 90° entre les deux systèmes, le transfert des charges ne peut donc se faire qu'à travers l'espace, ce qui est hautement défavorisé.¹¹ Les travaux de l'équipe de T. R. Liao¹⁰ avec les molécules **STDBT4**

et **SCzDBT4** illustrent bien l'intérêt de cette méthode pour rompre la conjugaison. Les deux molécules possèdent ainsi un haut niveau d'énergie de l' E_T (2,83 eV). Les deux molécules ont des niveaux HOMO assez différents avec -5,69 eV et -5,91 eV pour **STDBT4** et **SCzDBT4** respectivement, les LUMO sont elles aussi à des énergies différentes de -2,17 eV pour **STDBT4** et -2,58 eV pour **SCzDBT4**. Les matrices ont été utilisées dans des dispositifs PhOLED bleus avec l'architecture suivante : ITO/HAT-CN (10 nm)/TAPC (45 nm)/Matrice:Firpic 8% (20 nm)/TmPyPB (40 nm)/Liq (2 nm)/Al. **STDBT4** montre les performances les plus intéressantes avec 19,6 % d'EQE, tandis que celles de **SCzDBT4** sont de 15,3% d'EQE.

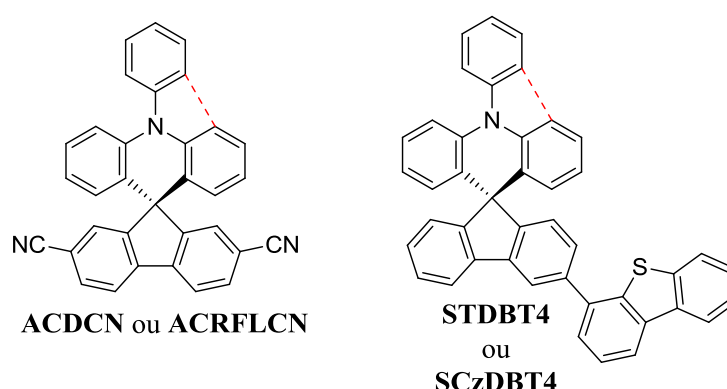


Figure 3 : Molécules utilisant le pont spiro pour rompre la conjugaison ^{8,9,10}

C'est cette dernière méthode de rupture de conjugaison par un pont spiro que nous avons choisie pour la réalisation de nos matrices hôtes. Dans cette architecture proche de l'architecture 2π -1spiro, un système π -donneur est séparé *via* un carbone spiro d'un système π -accepteur. Nous nommons cette nouvelle architecture « donneur-*spiro*-accepteur ou D-*Spiro-A* ». Ces travaux font suite à ceux de notre équipe et plus précisément ceux de la thèse de Maxime Romain en 2014 qui traitait en partie de composés « D-*Spiro-A* ». En 2015, la première publication de l'équipe sur la molécule hôte **SPA-TXO₂** (Figure 5) mis en évidence la potentialité de ce design pour des PhOLED bleues.¹²

Les ponts spiro ont été beaucoup étudiés pour élaborer différents systèmes possédant des propriétés modulables. L'utilisation du design D-*Spiro-A* est cependant très rare, les deux seuls exemples connus avant cette thèse étaient ceux de l'équipe de Cheng¹³ et ceux de l'équipe de D. Ma.¹⁴ Le premier exemple de composé D-*Spiro-A*, date des travaux de Cheng en 2009¹³, et rapportaient l'utilisation des matrices **DAT** et **DTAT**, au sein de PhOLEDs vertes et bleues avec des performances très faibles (EQE de 4,8 % avec du Firpic) (Figure 4). L'équipe de D. Ma s'est intéressée aux molécules **SIBSTPA** et **SIBSCz** comme matrices

hôtes pour le dopant FIrpic.¹⁴ Elles possèdent toutes les deux un haut niveau d'énergie de l' E_T de 2,76 eV, et conduisent à de bonnes performances en PhOLED (EQE : 10,2 % pour **SIBSTPA** et 6,2 % pour **SIBSCz**).

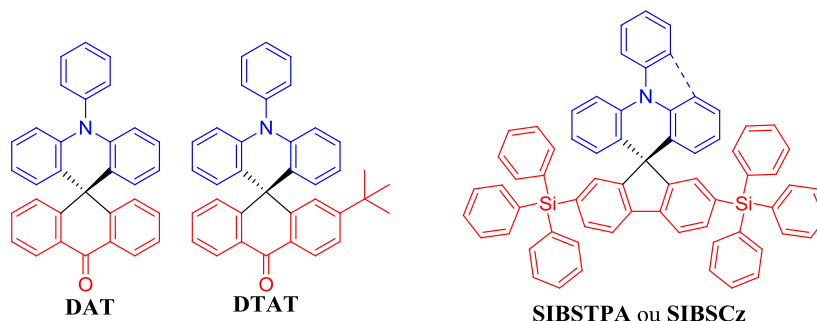


Figure 4 : Molécules basées sur le concept D-*Spiro*-A publiées avant ces travaux^{13,14}

Inspirés de ces travaux, notre équipe a développé efficacement le nouveau design D-*Spiro*-A. Les travaux de thèse de Maxime Romain portaient sur une étude croisée de différents groupements accepteurs et donneurs utilisant le design D-*Spiro*-A. Il a étudié le fragment thioxanthène (TX) qui est très peu utilisé comme groupement donneur, et le fragment phénylamine (PA) que nous avons déjà pu voir de nombreuses fois dans la littérature. Ces deux fragments donneurs étaient couplés aux groupements accepteurs thioxanthène dioxydé (TXO₂), diazafluorène (DAF) et au nouveau fragment bis(fluorophényl)sulfonyl-fluorène (DSO₂F). Ces trois fragments accepteurs sont quasiment absents de la littérature liée aux matrices pour PhOLED. Le Dr. Romain a ainsi synthétisé une série de six molécules combinant ces cinq fragments (Figure 5).¹² Les meilleures performances en PhOLED bleues ont été obtenues avec **SPA-TXO₂** avec notre architecture standard de dispositif, un EQE de 10,6% a été atteint.¹²

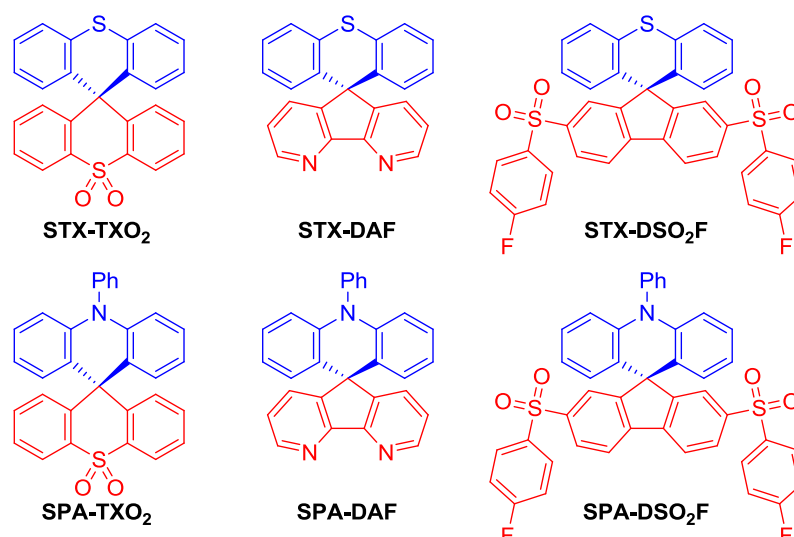


Figure 5 : Molécules D-Spiro-A élaborées dans l'équipe lors de la thèse de Maxime Romain ¹²

Dans nos travaux, nous avons également testé différents groupements donneurs en faisant varier les groupements accepteurs, afin d'évaluer la force de chaque groupement (Figure 6). Au niveau des groupements donneurs, nous avons utilisé deux fragments basés sur le carbazole pour ses très bonnes propriétés de conduction des trous : l'indoloacridine (IA) commence à être développé dans la littérature ^{15,16,17}, et le phénylcarbazole (PhCz) très connu dans la littérature. ^{18,19,20} En plus, nous nous sommes également intéressés à un groupement très peu étudié dans la littérature : la quinolinophénothiazine (QPTZ). La phénothiazine améliore encore l'effet donneur grâce à l'enrichissement en électrons apporté par le soufre, comparé au carbazole.

Pour les groupements accepteurs, notre choix s'est porté sur le fluorène, qui a un effet accepteur quasi nul, qui nous servira de référence et permettra une étude des relations structures/propriétés précises. Ensuite, le thioxanthène dioxidé (TXO₂) avec son faible électrodéficiency sera le point médian face au groupement récemment étudié dans notre groupe : le diazafluorène (DAF). Le DAF est fortement électrodéficient et est déjà utilisé dans certains dérivés pour des OLEDs, ^{21,22} mais la chimie des dérivés DAF reste malgré tout très peu développée du fait de sa grande difficulté synthétique.

II) Synthèse des molécules D-Spiro-A

Pour les molécules SIA (Spiro IndoloAcridine) et SQPTZ (Spiro QuinolinoPhenoThiaZine), nous avons adopté une approche convergente afin de pouvoir synthétiser rapidement et facilement les différents composés à l'échelle du gramme. Pour cela nous avons utilisé des approches synthétiques utilisant des intermédiaires communs. Concernant les composés PhCz (Phényle-Carbazole), le but était ici de réaliser la synthèse de plateformes accessibles substituées en position 4 d'un fluorène, pour pouvoir adapter différents groupements donneurs et moduler ainsi les propriétés. Nous nous sommes intéressés à un seul groupement donneur sur ces plateformes lors de cette thèse (Figure 6).

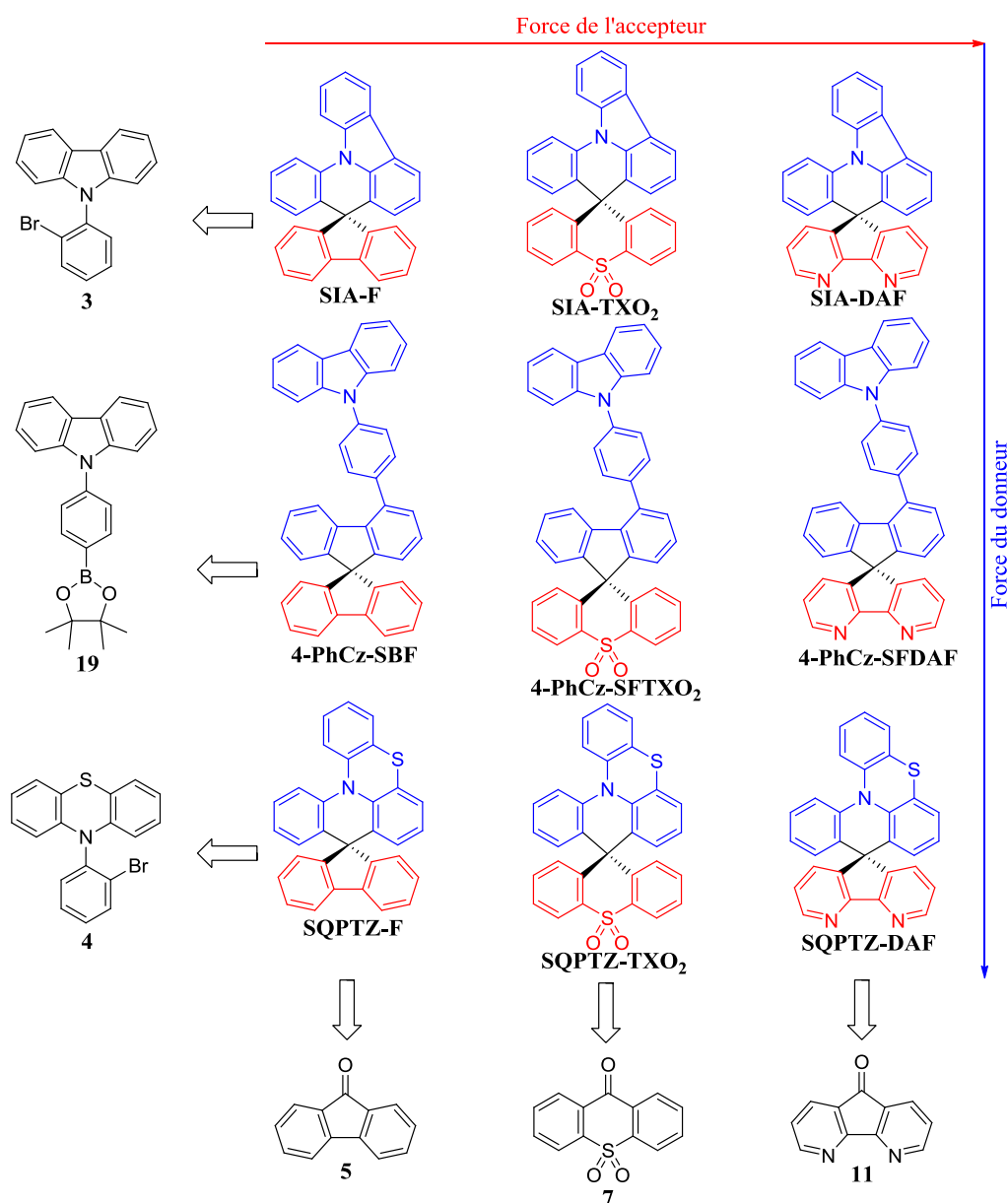
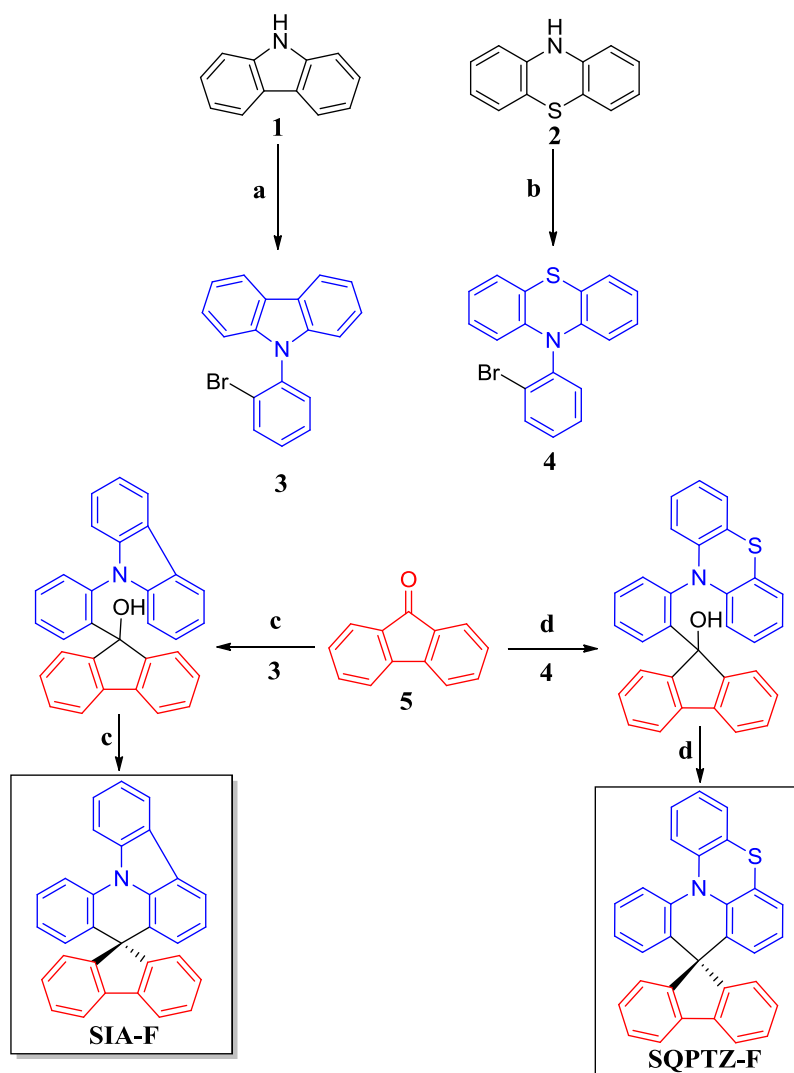


Figure 6 : Schéma de rétrosynthèse des dérivés D-Spiro-A étudiées dans cette thèse

1) Dérivés du Fluorène

Ces composés serviront de modèles afin de les comparer aux autres groupements accepteurs ; en effet le fluorène ne possède pas d'effet accepteur marqué. Le composé **4-PhCz-SBF** a été déjà décrit dans le chapitre 2. Les précurseurs des organo-lithiens (**3**) et (**4**) n'étant pas commerciaux il a fallu les synthétiser. Suivant le réactif bromé utilisé on obtient alors le **SIA-F** ou le **SQPTZ-F** (Schéma 1).



a : 1,2-dibromobenzène, K_3PO_4 , Cu_2O , TMEDA, xylènes, 58% ; **b** : 2-bromoiodobenzène, K_3PO_4 , Cu_2O , TMEDA, 1,2-dichlorobenzène, 41% ; **c** : 9-(2-bromophenyl)-9H-carbazole, *n*-BuLi, THF, puis MsOH, 52% ; **d** : 10-(2-bromophenyl)-10H-phénothiazine, *n*-BuLi, THF, puis MsOH, 80%.

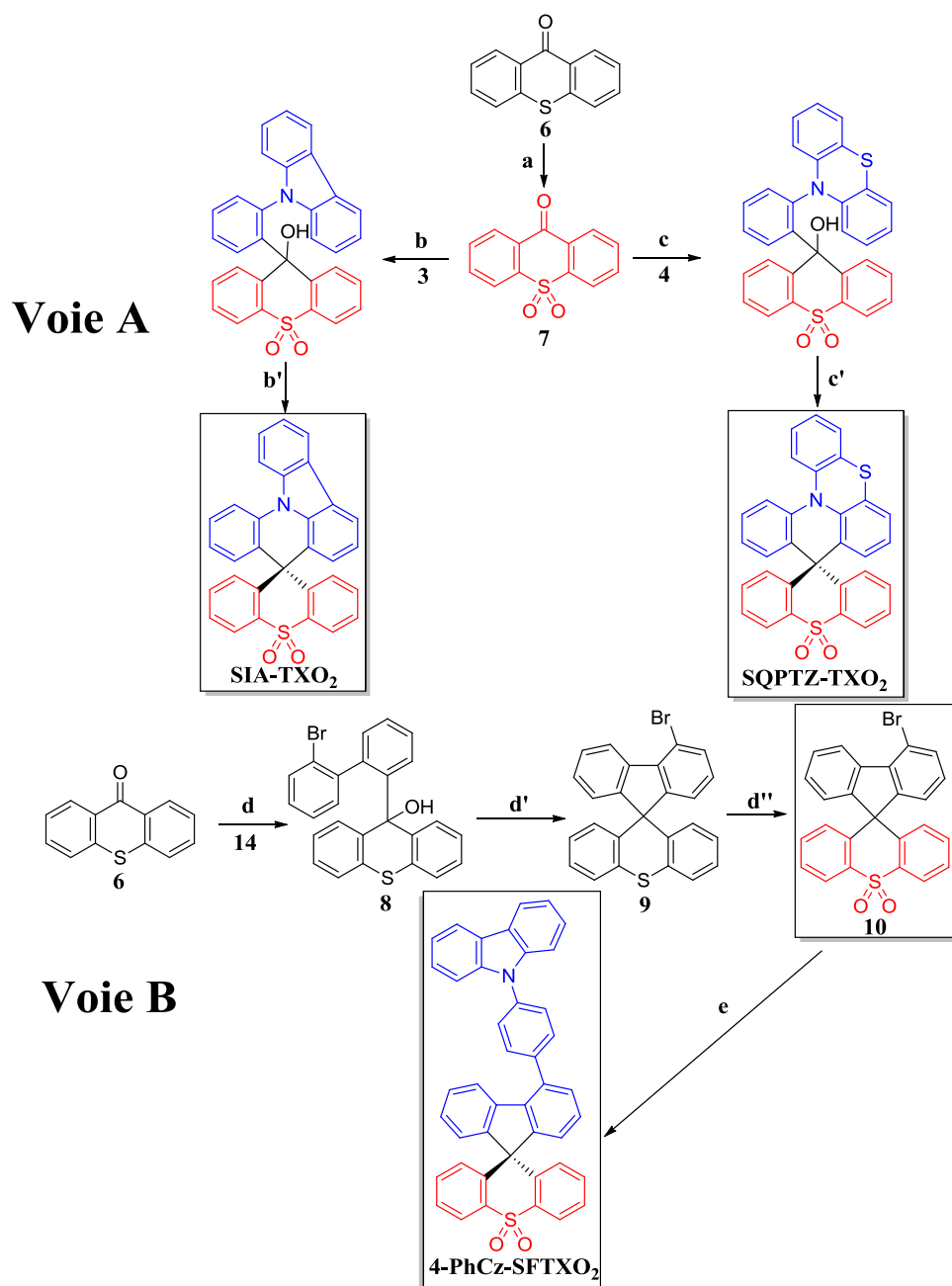
Schéma 1 : Synthèse des composés à base de fluorène (**SIA-F** et **SQPTZ-F**)

Nous avons utilisé la réaction de couplage de Goldberg catalysée au cuivre (I) pour synthétiser les amines tertiaires (**3**) et (**4**). On isole (**3**) sous forme d'aiguilles blanches avec

un rendement de 58%, et **(4)** est isolé sous forme d'une poudre jaunâtre avec un rendement de 41 %. Les fluorénols correspondant (non isolés) sont ensuite obtenus par couplage de la 9H-fluorénone (**5**) sur les analogues lithiés de **(3)** et **(4)**. La dernière étape est une substitution électrophile aromatique intramoléculaire, réalisée en milieu acide, qui permet d'obtenir **SIA-F** (en partant de **(3)**) avec un rendement de 52 %, et **SQPTZ-F** (en partant de **(4)**) avec un rendement de 80 %. Là encore, les voies de synthèses sont très rapides, efficaces et polyvalentes, permettant d'obtenir les produits à l'échelle du gramme.

2) Dérivés de TXO₂

Deux voies de synthèses ont été utilisées pour synthétiser les trois composés dérivés de l'unité TXO₂ (**SIA-TXO₂**, **SQPTZ-TXO₂** et **4-PhCz-SFTXO₂**). La première voie est en tout point semblable à celle utilisée pour les dérivés du fluorène (Voie A Schéma 2) avec une étape supplémentaire initiale qui permet de convertir la cétone (**6**) en thioxanthénone dioxydée (**7**). La seconde voie permet, quant à elle, de synthétiser la nouvelle plateforme (**10**) analogue du **4-Br-SBF**, possédant une unité TXO₂, que nous avons vu dans le chapitre 2 (Voie B Schéma 2).



a : AcOH, H₂O₂, reflux, 86% ; **b** : 9-(2-bromophenyl)-9H-carbazole, *n*-BuLi, THF ; **b'** : MsOH, 44% ; **c** : 10-(2-bromophenyl)-10H-phenothiazine, *n*-BuLi, THF ; **c'** : MsOH, 80% ; **d** : 2,2'-dibromo-biphényl, *n*-BuLi, THF, puis **d'** : 1,2-dichlorobenzène, MsOH 150 °C, puis **d''** : AcOH, H₂O₂, reflux, 61% ; **e** : 9-(4-(4,4,5,5-tetraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phényl)-9H-carbazole, K₂CO₃, Pd(dppf)Cl₂, 88%.

Schéma 2 : Synthèse des composés à base de TXO₂ (**SIA-TXO₂**, **SQPTZ-TXO₂** et **4-PhCz-SFTXO₂**)

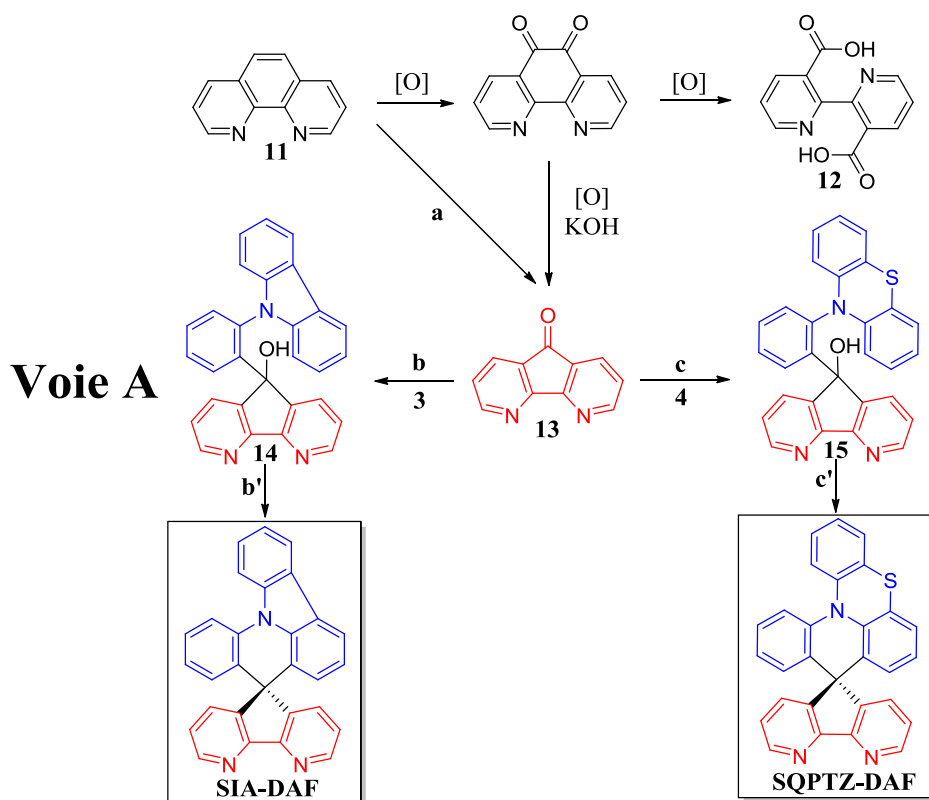
La cétone (**6**) est oxydée pour former le dérivé (**7**), qui est récupéré sous la forme d'aiguilles jaunes avec un rendement de 86%. Les lithiens issus de (**3**) et (**4**) permettent de

synthétiser deux composés en réagissant avec la cétone (7) : **SIA-TXO₂** à partir de (3) avec un rendement de 44% et **SQPTZ-TXO₂** à partir de (4), avec un rendement de 80%.

La plateforme 4-bromo-SFTXO₂ (10) est synthétisée en trois étapes « one pot ». Tout d'abord un mono échange halogène lithium est effectué sur le 2,2'-dibromo-biphényle (18). Ce lithien réagit alors sur la cétone (6), pour former le thioxanthénol (8) correspondant qui n'a pas été isolé. La cyclisation intramoléculaire est réalisée dans une solution d'*o*-dichlorobenzène préchauffé à 150°C, à laquelle sont ajoutées quelques gouttes d'acide méthanesulfonique. Le 4-bromo-SFTX (9) alors formé est directement oxydé dans un mélange d'acide acétique pur et d'eau oxygénée à reflux. Après refroidissement le 4-bromo-SFTXO₂ (10) est récupéré directement avec un rendement de 61% pour les trois étapes. A noter que la réaction de couplage peut également se faire sur la cétone (7), mais du fait d'une réactivité moindre de la cétone (7) les rendements sont beaucoup plus faibles et on récupère majoritairement le réactif (7). La dernière étape consiste en une réaction de couplage de Suzuki avec l'ester phénylcarbazoleboronique (19) et la plateforme (10), pour former le **4-PhCz-SFTXO₂** avec un rendement de 88%.

3) Dérivés de DAF

Pour la dernière série, nous avons utilisé la même approche à partir de la diazafluorénone (13) qui est couplée sur les dérivés lithiens des composés (3) et (4) pour donner respectivement **SIA-DAF** et **SQPTZ-DAF** (Voie A Schéma 3). Malheureusement, nous n'avons pas réussi malgré de nombreux essais à synthétiser le composé **4-PhCz-SFDAF** à cause de plusieurs problèmes synthétiques que nous détaillerons juste après (Voie B et C Schéma 4).



a : KMnO_4 , KOH , H_2O reflux, 33% ; **b** : 9-(2-bromophenyl)-9H-carbazole, $n\text{-BuLi}$, THF ; **b'** : MsOH 160 °C, 41% ; **c** : 10-(2-bromophenyl)-10H-phenothiazine, $n\text{-BuLi}$, THF ; **c'** : MsOH 170 °C, 8%.

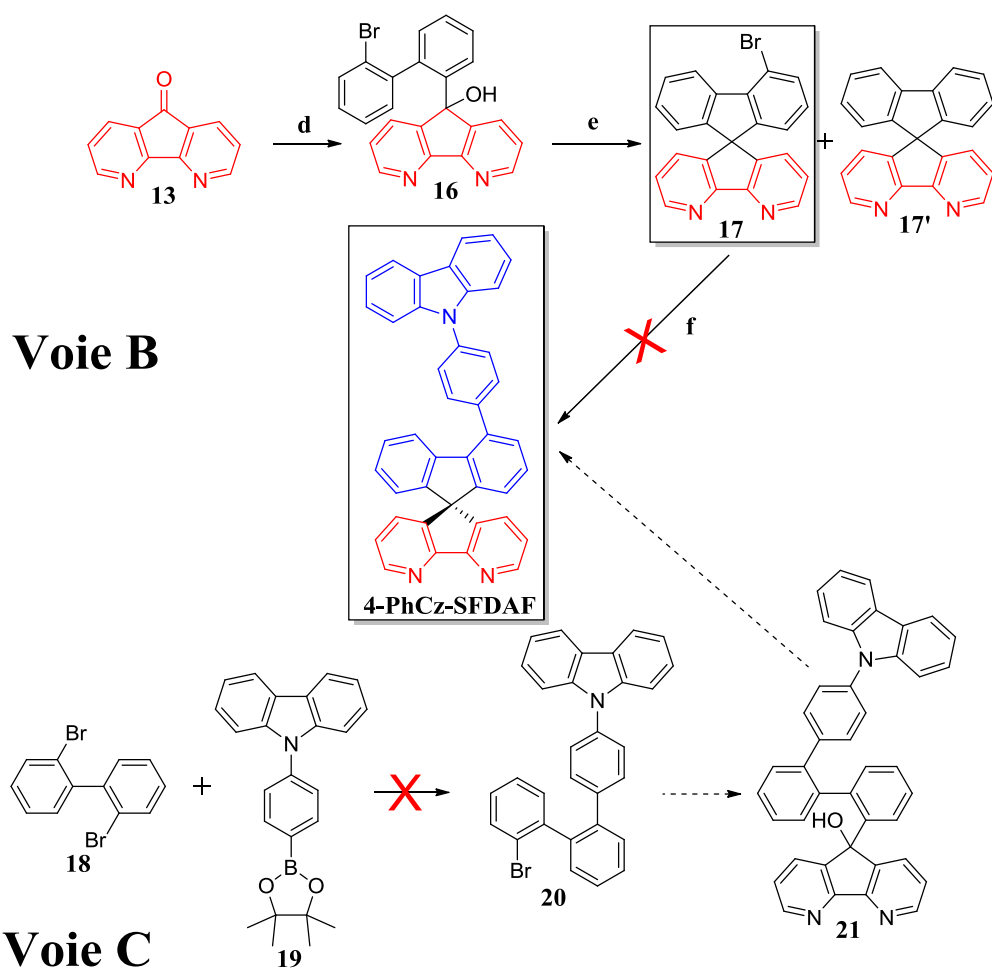
Schéma 3 : Synthèse des composés à base de DAF (**SIA-DAF** et **SQPTZ-DAF**)

La diazafluorénone est synthétisée à partir de la phénantroline (**11**)²³, *via* une oxydation au permanganate de potassium en milieu basique. L'oxydation des positions 9 et 10 de la phénantroline (**11**) s'effectue en premier, ensuite deux réactions peuvent se produire : la rupture favorisée de cycle formant le diacide bipyridine carboxylique (**12**) ; la seconde étant la réduction de cycle formant la diazafluorénone (**13**). La réduction de cycle étant défavorisée, les rendements de la synthèse de la diazafluorénone sont seulement de 33%.

Comme détaillé précédemment, les lithiens de (**3**) et (**4**) sont ensuite mis en réaction avec la cétone (**13**). Pour le diazafluorénol (**14**) issu du couplage de (**3**) et (**13**), la cyclisation se fait en solution dans de l'*o*-dichlorobenzène à 160 °C catalysée par quelques gouttes d'acide méthanesulfonique et conduit au **SIA-DAF**. Concernant le diazafluorénol (**15**) issu du couplage de (**4**) et (**13**), la cyclisation est plus problématique. A 160 °C aucune cyclisation n'est observée, à 180 °C une cyclisation est observée mais la destruction du diazafluorénol (**15**) est largement majoritaire. Cette destruction doit se produire *via* la phénothiazine et plus particulièrement le pont soufré, qui doit se dégrader sous l'effet de la température. Un

compromis pour la chauffe à 170 °C a permis d'isoler en petite quantité le **SQPTZ-DAF**, mais avec un faible rendement de 8%.

Par la suite, nous avons tenté de synthétiser une plateforme similaire au 4-bromo-SBF et 4-bromo-SFTXO₂, basée sur le diazafluorène (Voie B Schéma 4) la plateforme (**17**). Le mono échange halogène-lithium est réalisé sur le 2,2'-dibromo-biphényle (**18**). L'organolithien réagit ensuite sur la diazafluorénone (**13**) et le diazafluorénol (**16**) est isolé avec un rendement de 70 %. L'étape de cyclisation a nécessité des conditions assez drastiques, qui ont entraîné la déhalogénéation de (**16**) pour former le composé 4-bromo-SFDAF (**17**) attendu, et le SFDAF (**17'**). Cette étape a fait l'objet d'un stage de L3 réalisé par Guillaume Roubault en 2013, afin d'optimiser les conditions de cyclisation pour minimiser la déhalogénéation de (**16**). En diluant le diazafluorénol (**16**) dans l'*o*-dichlorobenzène, et en ajoutant quelques gouttes d'acide méthanesulfonique on parvient à isoler 65 % de 4-bromo-SFDAF (**17**). Cependant, une fois (**17**) synthétisé en quantité suffisante de l'ordre du gramme, un autre problème est apparu. La dernière étape reposant sur une réaction de couplage de Suzuki pallado-catalysée, l'unité DAF a alors joué le rôle de complexant des sels de palladium utilisés. Quelles que soit les conditions pour la réaction de Suzuki utilisée, l'unité DAF rendait le couplage totalement aléatoire, malgré l'ajout de ligand en excès censé complexer les sels de palladium. Nous avons alors abandonné cette approche de plateforme pour nous concentrer sur la synthèse du **4-PhCz-SFDAF** uniquement (Voie C Schéma 4). Puisque la réaction de couplage n'était pas réalisable à la fin de la synthèse, nous avons décidé de faire ce couplage en premier pour former le 2'-bromo-biphényle-2-phénylcarbazole (**20**) (Voie C Schéma 4). Nous avons tenté diverses conditions pour le couplage pallado-catalysé de Suzuki en vain. La réactivité des deux bromes du 2,2-dibromo-biphényle (**18**) étant la même, il a été impossible d'isoler le produit de monocouplage de (**18**) et (**19**) formant (**20**). Il a été ensuite envisager de faire l'organolithien sur cet intermédiaire (**20**) pour le faire réagir ensuite sur la diazafluorénone (**13**), pour former le diazafluorénol (**21**). Cependant la réaction de couplage sur le 2,2'-dibromo-biphényle (**18**) n'a jamais été sélective et les produits impossible à séparer car de polarités très similaires. Ces essais ont marqué la fin de nos tentatives pour obtenir le **4-PhCz-SFDAF** et la plateforme 4-bromo-SFDAF.



d : 2,2-dibromo-biphényl, *n*-BuLi, THF -80 °C, 70% ; **e** : 1,2-dichlorobenzène, MsOH 140 °C, 65% ; **f** : Pd(OAc)₂, PPh₃, K₂CO₃, DMF reflux, 0%.

Schéma 4 : Synthèse pour l'accès au composé **4-PhCz-SFDAF**

Il faut noter que les dérivés DAF possèdent une forte polarité, et une grande affinité avec la silice, ainsi les purifications chromatographiques devaient être effectuées avec un mélange méthanol/dichlorométhane (3:97). Ces travaux mettent en lumière la grande difficulté synthétique liée aux dérivés DAF, et explique clairement la faible présence des dérivés DAF dans la littérature.

Pour conclure, les voies de synthèses utilisant des intermédiaires communs ont permis de synthétiser toutes les molécules à l'échelle du gramme (excepté pour **SQPTZ-DAF** du fait de sa dégradation lors de la cyclisation).

4) Etude des propriétés RMN

Comme dans le chapitre 2, une assignation précise de tous les protons a été effectuée par spectroscopie RMN 2D (HSQC, HMBC et COSY).

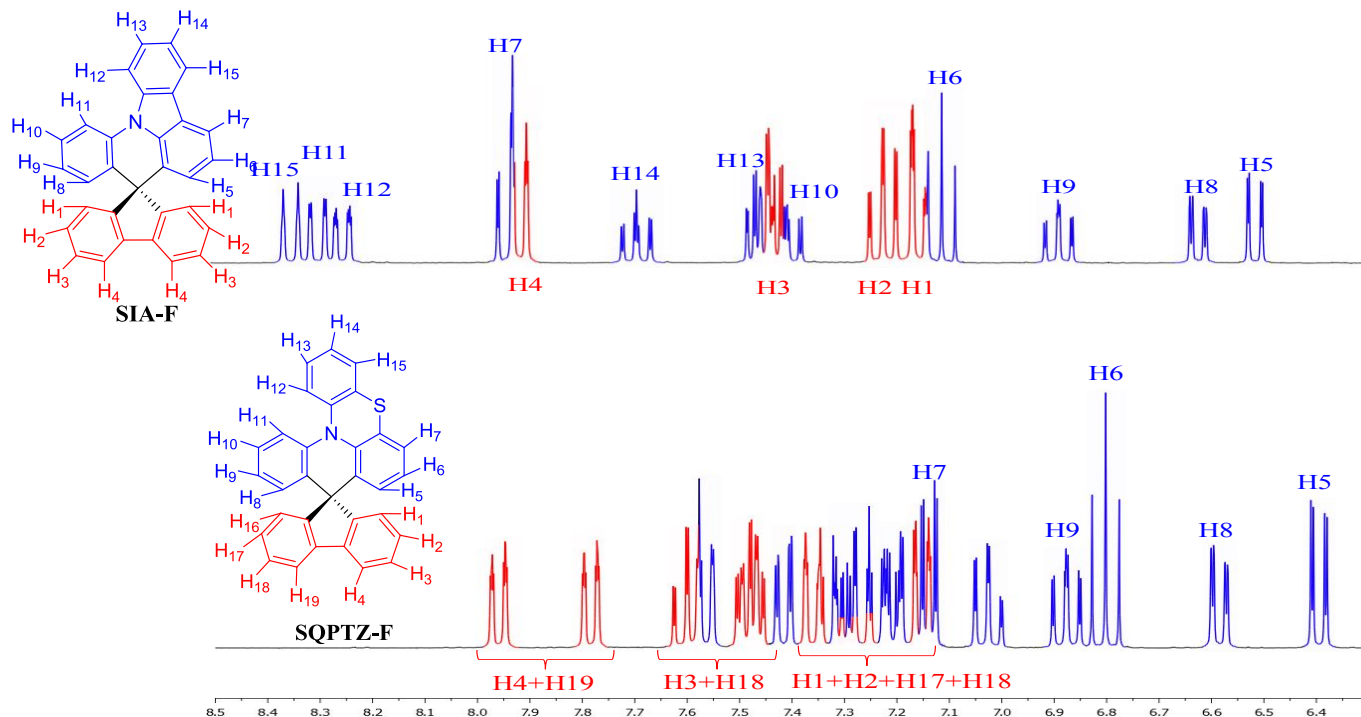


Figure 7 : Spectres ¹H-RMN de **SIA-F** (haut) et **SQPTZ-F** (bas) dans CD₂Cl₂

Dans ces molécules, il est possible de faire la même analyse, et corréler les différents déplacements chimiques au caractère donneur ou accepteur de l'environnement. Tous les protons des molécules de ce chapitre sont substitués sur un carbone hybridé sp² inclut dans un système aromatique. Leurs déplacements chimiques associés devraient donc être presque identiques, pourtant le spectre RMN s'étend sur presque 2 ppm. En se basant sur le déplacement chimique du benzène (7,35 ppm dans CD₂Cl₂), il est possible de séparer le spectre en trois zones, une "zone déblindée" ($\delta > 7,35$ ppm), une "zone neutre" ($\delta \sim 7,35$ ppm) et une "zone blindée" ($\delta < 7,35$ ppm).

On remarque que les protons de l'unité fluorène sont légèrement déblindés et s'étalent entre la zone neutre et la zone déblindée pour les deux molécules ; montrant le faible caractère accepteur du fluorène (Figure 7). Les protons H4 dans **SIA-F** sont fortement déblindés car situés dans le cône d'anisotropie magnétique du fluorène; le même phénomène est observé dans **SQPTZ-F** avec les protons H4 et H19. Fait intéressant, dans **SIA-F** les protons du fluorène sont équivalents et on observe un seul massif de pics. Dans **SQPTZ-F**, du fait de la torsion du fragment QPTZ, la symétrie partielle de l'unité fluorène n'est plus respectée. Il

s'en suit un dédoublement des pics du fluorène observés dans **SIA-F**. Les protons de l'unité IA sont fortement blindés, particulièrement ceux du fragment acridine. Les protons H5 et H8 sont les plus blindés car ils sont en plus directement dans le cône de blindage du fluorène. Les protons H12-H15 sont peu enrichis en électrons, c'est donc principalement l'unité acridine qui est enrichie en électrons.

Dans **SQPTZ-F**, l'effet de blindage est encore plus fort comme on peut le voir avec tous les protons de l'unité QPTZ. Les protons H12-H15 (non assignés précisément) sont fortement blindés de pratiquement 1 ppm à cause de l'atome de soufre faiblement donneur, l'influence du doublet non liant de l'azote doit également être moins ressentie. L'effet est plus remarquable avec le triplet du proton H6 qui est blindé de 0,3 ppm, ce qui confirme l'amélioration du caractère donneur avec l'unité QPTZ, comparé à l'unité IA. Ceci confirme également que c'est le fragment acridine qui est principalement enrichi en électrons même dans l'unité QPTZ.

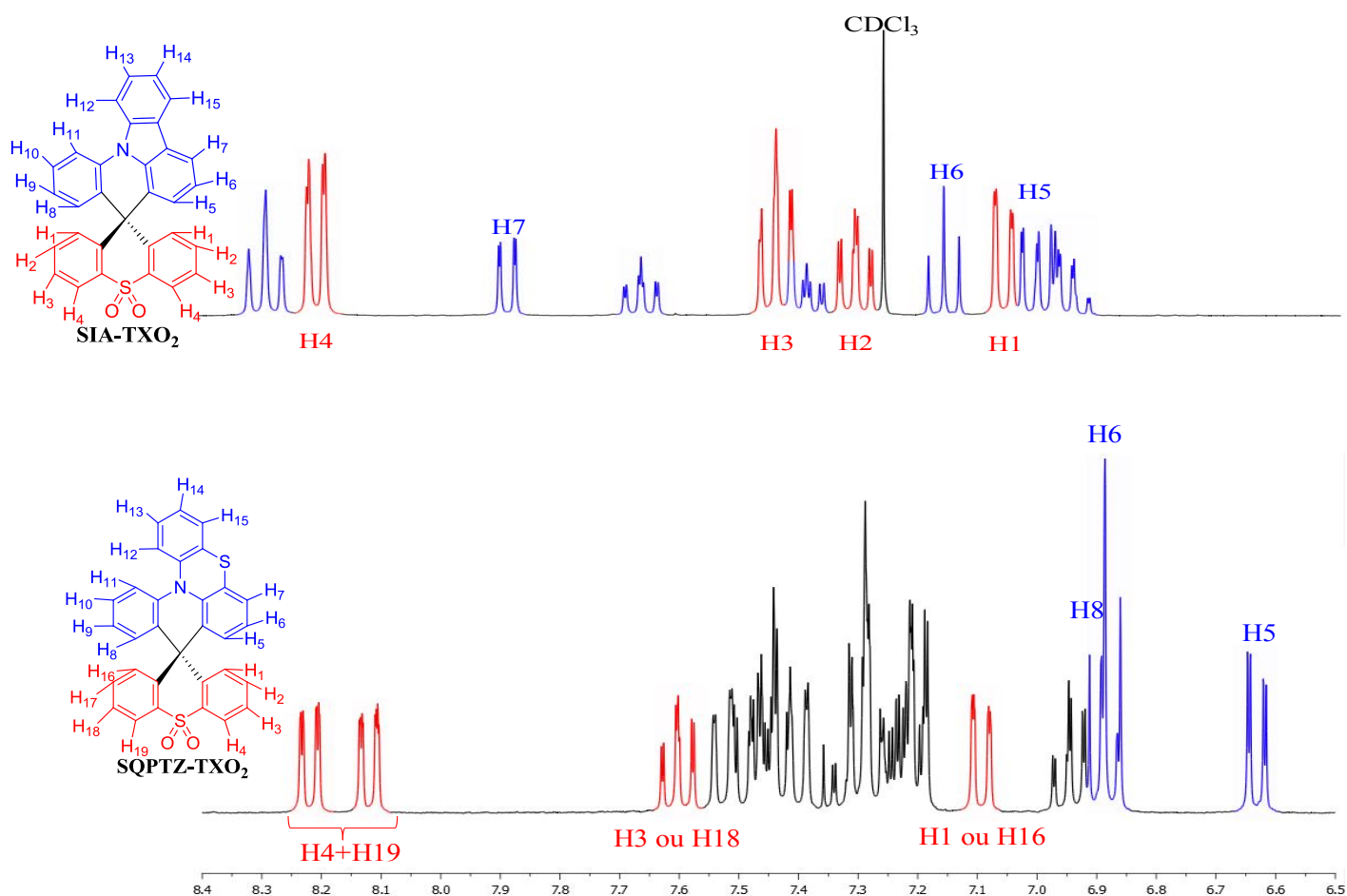


Figure 8 : Spectres ¹H-RMN de **SIA-TXO₂** (haut) et **SQPTZ-TXO₂** (bas) dans CD₂Cl₂

Dans **SIA-TXO₂**, on peut observer le faible effet accepteur de l'unité TXO₂, les protons H2 et H3 étant situés entre 7,3 et 7,4 ppm soit dans la zone neutre (Figure 8). Seul H1 est légèrement blindé car situé dans le cône de blindage du fragment acridine. Le proton H4 est fortement déblindé, car placé juste en position α de l'atome de soufre riche en électrons. Ainsi, en comparant au déplacement chimique de H4 dans **SIA-F** (Figure 7), le caractère accepteur de TXO₂ déblindé H4 de 0,3 ppm. Pour **SQPTZ-TXO₂**, on observe encore la dissymétrie de l'unité acceptrice surtout sur les protons H4 et H19, à cause du fragment QPTZ. On parvient aux mêmes conclusions quant à l'unité TXO₂ et son caractère faiblement accepteur comparé au fluorène. Cependant, tous les signaux ne peuvent être attribués, la majorité de ceux-ci se retrouvant dans une zone large de 0,35 ppm. Cela est dû au renforcement du caractère donneur de **SQPTZ-TXO₂**, qui décale les protons H10-H15 vers la zone neutre et également au faible impact du caractère accepteur de TXO₂ sur les protons H2, H3, H17 et H18. On y retrouve donc tous ces protons, ce qui provoque de nombreux couplages dans la spectroscopie RMN 2D (COSY, HMBC) dans une zone de déplacement chimique restreinte ; il est alors impossible de parfaitement discerner les couplages J¹ et J³.

Malgré la difficulté à assigner les déplacements chimiques des protons, on peut toujours observer l'amélioration du caractère donneur de l'unité QPTZ, comparé à l'unité IA ; avec le blindage du triplet lié au proton H6 de 0,2 ppm.

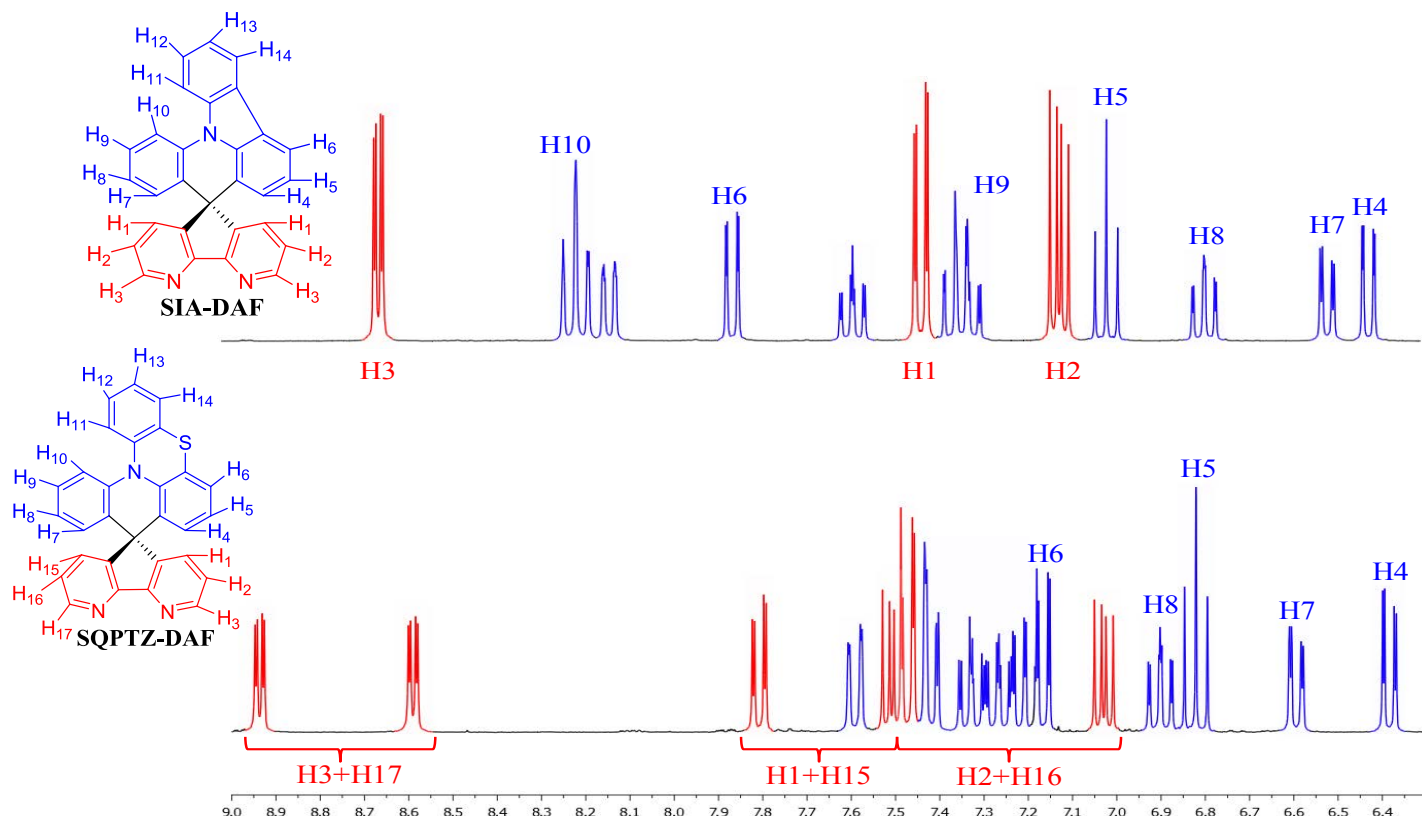


Figure 9 : Spectres ^1H -RMN de **SIA-DAF** (haut) et **SQPTZ-DAF** (bas) dans CD_2Cl_2

Les spectres RMN pour **SIA-DAF** et **SQPTZ-DAF** sont étendus sur une large gamme de déplacement chimique avec presque 2,6 ppm pour les deux molécules (Figure 9). Pour l'unité IA dans **SIA-DAF**, les signaux sont assez dispersés et couvrent quasiment 2 ppm. Les signaux du fragment acridine sont les plus blindés et les plus enrichis en électrons comme présenté préalablement. Les protons H11-H14 (non assignés précisément) sont eux moyennement déblindés. Les signaux ne subissent pas l'influence du fort effet accepteur de l'unité DAF, et sont globalement aux mêmes déplacements chimiques que pour **SIA-F**. Cela montre que le pont spiro isole parfaitement les fragments DAF et IA.

Dans **SQPTZ-DAF**, les protons de l'unité QPTZ H11-H14 (non assignés précisément) sont moyennement blindés grâce à l'atome de soufre. L'amélioration de l'effet donneur est encore visible avec un blindage du triplet de H5 de 0,2 ppm. De même, les déplacements chimiques de l'unité QPTZ ne sont pas influencés par l'unité DAF, montrant là encore que les deux fragments sont indépendants.

Les signaux caractéristiques de l'unité DAF (H1-H13 et H15-H17) sont fortement déblindés à cause de son caractère fortement accepteur, les protons H3 en position α des atomes d'azote dans **SIA-DAF** et les protons H3 et H17 dans **SQPTZ-DAF** résonnent tout particulièrement à champ très faible (~ 9 ppm). Comme dit précédemment, l'unité QPTZ est

responsable de la rupture de symétrie pour l'unité acceptrice DAF, les signaux de l'unité DAF sont donc là encore dédoublés.

III) Etude des propriétés des molécules *D-Spiro-A*

1) Structures cristallographiques

Les monocristaux des molécules ont été obtenus par deux méthodes différentes : soit par évaporation lente d'une solution fortement concentrée dans le dichlorométhane, soit par évaporation lente dans une solution composée d'un mélange dichlorométhane/méthanol 1:1. Dans ces conditions, **SIA-F** cristallise dans un système triclinique P1, quatre molécules indépendantes sont présentes. Pour **SQPTZ-F**, il cristallise dans un système monoclinique avec deux molécules différentes (Figure 10).

Pour les dérivés de l'unité TXO₂, ils cristallisent dans un système triclinique P-1, avec une seule molécule dans le cas de **SIA-TXO₂**. Pour **SQPTZ-TXO₂**, deux molécules sont présentes ainsi qu'une molécule de dichlorométhane. Pour la représentation des structures cristallographiques, les atomes de carbone sont en gris, ceux d'azote en bleu, ceux de soufre en jaune, ceux d'oxygène en rouge. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté dans les représentations.

De ces structures on peut extraire plusieurs données, dont la plus utile pour la partie dédiée au solvatochromisme (voir partie III-4) : le rayon de la molécule. Ce rayon est défini par la distance séparant le carbone *spiro*, de l'atome le plus éloigné (hors hydrogène). La détermination du rayon de la molécule est importante pour l'utilisation de l'équation de Lippert-Mataga. Pour les composés dérivés du DAF, aucun cristal n'a pu être obtenu. Dans le cas présent, les groupements donneurs sont beaucoup plus étendus que les groupements accepteurs et c'est donc d'eux que va dépendre le rayon. Pour les composés basés sur l'unité IA, le rayon ne varie pas à cause de la grande rigidité de l'unité IA ; **SIA-F** possède un rayon de 7,00 Å et **SIA-TXO₂** de 7,02 Å. Ainsi, pour le composé **SIA-DAF**, dont le cristal est manquant, nous pouvons prendre raisonnablement un rayon de molécule de 7,0 Å pour les calculs de Lippert-Mataga. Pour l'unité QPTZ, la phénothiazine grâce à l'atome de soufre, est plus souple et peut mieux se déformer, ce qui explique que les rayons soient différents 6,69 Å pour **SPQPTZ-F** et 6,90 Å pour **SQPTZ-TXO₂**. Le cristal de **SQPTZ-DAF** n'a pu être

obtenu, nous avons choisi de prendre pour rayon de la molécule la valeur de **SQPTZ-F**, soit 6,7 Å.

Tableau 1 : Résumé des différents paramètres cristallographiques des molécules D-Spiro-A

	SIA-F				SIA-TXO ₂	SQPTZ-F		SQPTZ-TXO ₂	
	1	2	3	4		1	2	1	2
Déformation fluorène ou TXO ₂ (°)	3,0	3,3	1,1	4,7	13,0	3,5	2,4	4,3	16,5
Déformation acridine (°)	14,7	3,2	15,9	7,3	2,9	32,9	28,5	15,1	21,6
Déformation carbazole ou phénothiazine (°)	1,4	1,2	3,7	3,7	2,8	37,9	42,3	46,9	37,4
Angle spiro (°)	89	88	89	89	87	88	90	89	86
Rayon (Å)	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	6,7	6,7	6,8	6,9

Pour chaque molécule, la déformation entre les deux cycles aromatiques de chaque fragment a été mesurée (Figure 10), afin d'évaluer la torsion de chaque fragment. Toutes les molécules n'ont pas été représentées, mais les mesures ont été résumées dans le Tableau 1.

Pour les unités donneuses :

- Le fragment carbazole au sein de l'unité IA ne subit pratiquement aucune torsion. En effet, dans **SIA-F** le carbazole a une torsion variant de 1,2 à 3,7 ° et dans **SIA-TXO₂**, elle est de 5,4 °. Cette faible torsion provient de la liaison carbone-carbone entre les deux cycles aromatiques du carbazole qui rigidifie la structure. Le fragment acridine grâce au pont méthylène peut se déformer légèrement. Ainsi, on a des torsions *quasi* nulles de 3,2 ° pour **SIA-F** et 5,4 ° dans **SIA-TXO₂**. On note également des torsions plus importantes pour le fragment acridine dans certaines molécules présentes dans le cristal de **SIA-F**, qui augmentent jusqu'à 15,9 °.
- Au sein de l'unité QPTZ, les tensions sont beaucoup moins fortes, grâce au pont soufré du fragment phénothiazine, et au pont méthylène du fragment acridine. Dans **SQPTZ-F**, le fragment acridine est très déformé avec une torsion importante (32,9 ° et 28,5 °) ; dans **SQPTZ-TXO₂** la torsion est par contre plus faible (15,1 ° et 21,6 °). On observe une torsion importante pour le fragment phénothiazine, avec des torsions de 37,9 et 42,3 ° dans **SQPTZ-F** et de 46,9 et 37,4 ° dans **SQPTZ-TXO₂**. Ainsi, la planarité du fragment IA, obtenue grâce au carbazole, est totalement perdue dans l'unité QPTZ du fait du pont soufré qui induit de très fortes déformations.

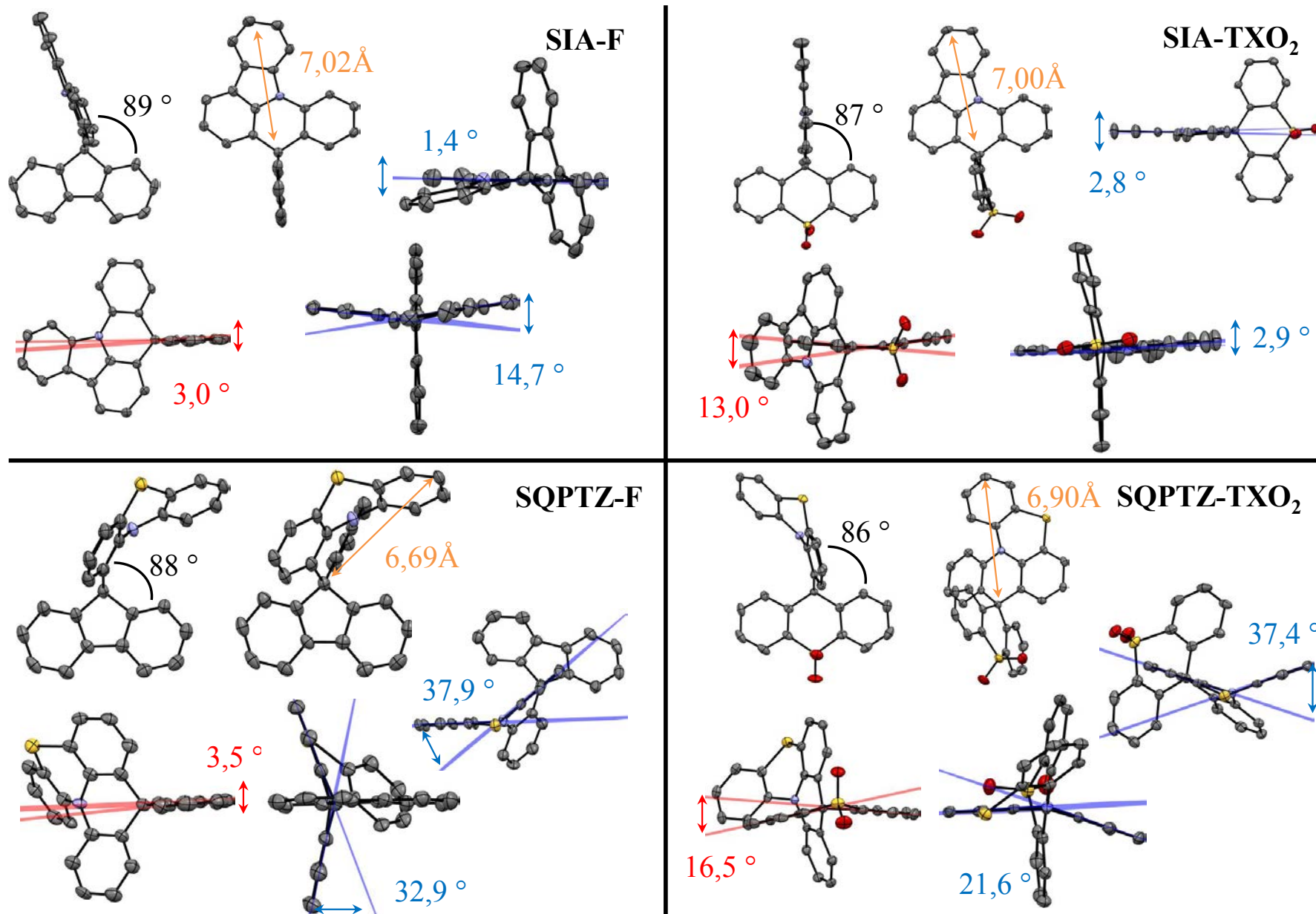


Figure 10 : Structures cristallographiques des composés en ellipsoïde (50% de probabilité)

Concernant les unités acceptrices :

- L'unité fluorène a une torsion pratiquement nulle, avec un angle de torsion compris entre $1,1^\circ$ et $4,7^\circ$; pour les quatre molécules de **SIA-F** présente dans le cristal. Dans les molécules de **SQPTZ-F**, là aussi la torsion est quasi nulle avec une torsion de $3,5^\circ$ et $2,4^\circ$. Ici, l'absence de torsion provient encore de la rigidification induite par la liaison carbone-carbone entre les deux unités benzéniques du fluorène.
- L'unité TXO_2 présente une torsion modérée entre ses deux cycles benzéniques, avec une torsion de $13,0^\circ$ dans **SIA-TXO₂** dû au pont soufré de l'unité TXO_2 . Pour **SQPTZ-TXO₂**, dans une molécule l'unité TXO_2 est particulièrement tordue avec $16,5^\circ$, et dans l'autre molécule la torsion est quasi nulle avec $4,3^\circ$. Le pont soufré entre les deux cycles benzéniques permet une plus grande flexibilité de l'unité TXO_2 .

Les plans médians formés par les cyclopentadiènes ou cyclohexadiènes des unités accepteurs ou donneurs reliés par le carbone *spiro* sont réellement orthogonaux avec des angles compris entre 86° et 90° . La rupture de conjugaison entre les deux groupements est donc bien assurée grâce au carbone *spiro*, qui sépare parfaitement les groupements donneur et accepteur (même si nous savons qu'une certaine spiro-conjugaison existe mais qui ne sera pas détaillée ici).^{24,25}

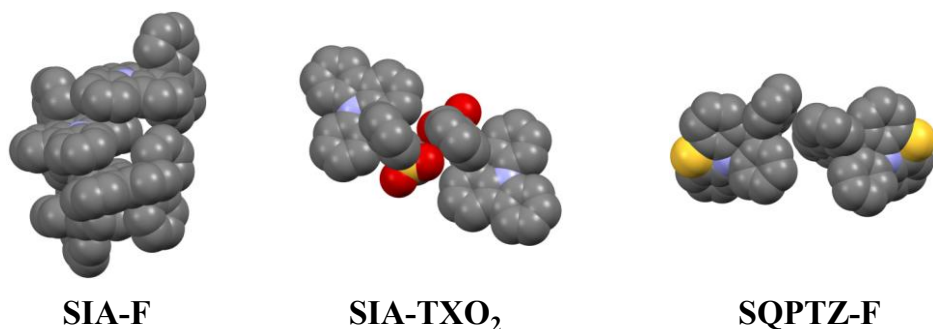


Figure 11 : Représentation de l'empilement de **SIA-F**, **SIA-TXO₂** et **SQPTZ-F** représentation en boule (R = rayon de Van der Waals)

L'absence de solvant dans les structures cristallines de **SIA-F**, **SIA-TXO₂** et **SQPTZ-F** nous permet d'observer l'empilement de ces différentes molécules (Figure 11). Dans le cristal de **SIA-F**, quatre molécules sont présentes et un empilement peut déjà être observé. Les quatre molécules s'organisent suivant un axe constitué des unités IA parallèles les unes aux autres, les unités F occupent alors l'extérieur de l'axe. L'espacement entre les unités IA est d'environ $3,4 \text{ \AA}$ soit la somme des rayons de Van der Waals des atomes de carbone ($1,70$

Å)²⁶ ; il existe donc des interactions intermoléculaires non négligeables entre les fragments IA.

Pour **SIA-TXO₂**, un dimère est formé et l'empilement se fait par les unités TXO₂ parallèles l'une à l'autre avec un espacement de 3,8 Å. Les deux molécules se repoussent légèrement, la distance carbone-oxygène est de 3,5 Å, donc supérieure à la somme des rayons de Van der Waals des deux atomes (1,70 Å pour le carbone, 1,52 Å pour l'oxygène : 3,22 Å).²⁶

Pour **SQPTZ-F**, aucun empilement n'est observé et les deux molécules présentes dans la structure cristalline sont assez proches l'une de l'autre, avec des distances C-H à 2,9 Å, soit la somme des rayons de Van der Waals des deux éléments (1,70 Å pour le carbone et 1,20 Å pour l'hydrogène).²⁶ Contrairement à **SIA-F**, ici les unités fluorènes sont plutôt à l'intérieur et les unités QPTZ à l'extérieur du volume.

2) Spectroscopie d'absorption

i) Mesures expérimentales

Les spectres d'absorption ont été enregistrés en solution de concentration 10⁻⁵M dans le cyclohexane et sont présentés dans la Figure 12. Les principales bandes d'absorption sont résumées dans le Tableau 2.

Les spectres d'absorption de **SIA-F** et **SQPTZ-F** se découpent en trois zones distinctes : la première entre 360 et 315 nm, la seconde où les propriétés d'absorption sont comparables pour les deux composés entre 315 et 305 nm, la dernière en dessous de 305 nm (Figure 12 a). La zone entre 315 et 305 correspond ainsi à l'absorption des transitions π - π^* de l'unité fluorène avec la bande caractéristique à 308 nm, que nous avons déjà largement discutée dans les chapitres 2 et 3. La zone comprise entre 360 et 315 nm est intéressante, car nous pouvons observer dans le cas de **SIA-F** l'absorption du fragment IA avec des bandes à 339 et 355 nm²⁷, bandes que nous retrouvons dans toutes les autres molécules SIA. Dans le cas de **SQPTZ-F** toujours dans cette zone, l'atome de soufre brise la conjugaison et l'intensité de l'absorption décroît. On peut attribuer cette décroissance à la formation de divers conformères de l'unité QPTZ, certainement due à la flexibilité du pont soufré de l'unité phénothiazine²⁸ (de fortes déformations sont observées en cristallographie) (Figure 10). C'est dans la dernière zone comprise entre 305 et 250 nm que nous pouvons observer les

différences liés aux groupements donneurs. La bande à 295 nm dans le composé **SIA-F** est liée à l'unité IA, et plus particulièrement au fragment carbazole.²⁹ La bande à 263 nm dans le composé **SQPTZ-F** est probablement la signature du groupement QPTZ.²⁸ Malgré l'absorption faible de **SQPTZ-F** dans la zone de 360 et 315 nm, **SIA-F** et **SQPTZ-F** possèdent un gap optique très similaire de 3,42 et 3,40 eV respectivement.

Les spectres d'absorption de **SIA-TXO₂** et **SQPTZ-TXO₂** sont les plus différents de toute la série de molécules. Pour **SQPTZ-TXO₂**, le spectre est très peu défini, les bandes sont assez larges. Entre 290 et 350 nm, l'absorption présente une bande large avec un maximum à 308 nm, qui peut être attribuée à la formation de conformères de l'unité QPTZ.²⁸ On trouve à 266 nm l'absorption du fragment phénothiazine de l'unité QPTZ. L'absorption de l'unité TXO₂ est plus difficile à observer, les deux phényles sont faiblement conjugués à travers l'atome de soufre, on s'attend donc à une absorption à haute énergie. On note toutefois un épaulement à 279 nm qui pourrait correspondre aux observations faites dans la thèse de Maxime Romain sur les composés **STX-TXO₂** et **SPA-TXO₂** ; qui possèdent des bandes à 274 et 281 nm attribuées à l'absorption de l'unité TXO₂. Le spectre de **SIA-TXO₂** est assez semblable aux autres spectres dérivés de l'unité IA. Avec des bandes à 338 et 352 nm attribuées à l'unité IA, et une bande à 295 nm attribuée au fragment carbazole de l'unité IA. L'absorption de l'unité TXO₂ est beaucoup plus difficile à voir que dans le cas de **SQPTZ-TXO₂**. On peut observer la présence de deux épaulements vers 270 et 280 nm qui peuvent être attribués à l'absorption de l'unité TXO₂.

Les spectres d'absorption de **SIA-DAF** et **SQPTZ-DAF**, sont très similaires à ceux de **SIA-F** et **SQPTZ-F**, la même analyse des zones d'absorption peut être faite (Figure 12 c). Ainsi, les bandes à 338 et 355 nm dans le spectre d'absorption de **SIA-DAF** correspondent à l'unité IA ; la bande à 317 nm est attribuée à l'unité DAF, et finalement la bande à 294 nm est liée à l'absorption du fragment carbazole au sein de l'unité IA. Pour **SQPTZ-DAF**, la bande à 262 nm est attribuée à l'unité QPTZ, tandis que la bande à 317 nm l'est à l'unité DAF. On remarque également la faible absorption dans la zone 320-360 nm correspondant comme précédemment à la formation de multiples conformères de l'unité QPTZ.

Pour **4-PhCz-SBF** et **4-PhCz-SFTXO₂**, les spectres d'absorption sont pratiquement identiques, avec exactement les mêmes bandes d'absorption à 281, 293, 308 et 339 nm (Figure 12 d). La seule distinction possible entre les deux composés se situe sur la bande liée à l'absorption de l'unité fluorène à 308 nm. Par rapport à **4-PhCz-SBF**, **4-PhCz-SFTXO₂**

possède une unité TXO₂ en lieu et place de l'unité fluorène, cela a une influence directe sur les coefficients d'extinctions molaires. Ainsi pour la bande à 308 nm, **4-PhCz-SBF** possède un coefficient de 28000 L.mol⁻¹.cm⁻¹, soit deux fois plus élevés que **4-PhCz-SFTXO₂** avec seulement 14000 L.mol⁻¹.cm⁻¹. Il est intéressant de noter que la bande d'absorption à 339 nm peut être attribuée à l'unité PhCz, et que contrairement aux molécules SIA, nous n'avons pas de bande à 355 nm. Puisque les deux composés possèdent les longueurs d'ondes maximales en absorption, ils ont par conséquent le même gap optique à 3,58 eV.

Tableau 2 : Résumé des propriétés d'absorption des composés D-Spiro-A

	λ_{abs} (nm) [$10^4 \cdot \epsilon$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)]	Gap _{opt} (eV)	Gap _{théorique} (eV)
SIA-F	295 (3,1) - 308 (1,6) - 339 (0,7) - 355 (0,9)	3,42	4,24
SQPTZ-F	263 (5,4) - 308 (2,5)	3,40	2,88
SIA-TXO₂	295 – 338 - 352	3,43	4,28
SQPTZ-TXO₂	266 – 279 - 308	3,46	2,90
SIA-DAF	294 (1,1) - 317 (0,7) – 338 (0,2) - 355 (0,3)	3,42	3,94
SQPTZ-DAF	262 - 317	3,39	2,89
4-PhCz-SBF	281-293 (3,7) - 308 (2,8) - 339 (0,7)	3,58	4,29
4-PhCz-SFTXO₂	281-293 (2,9) - 308-339 (0,7)	3,58	4,14

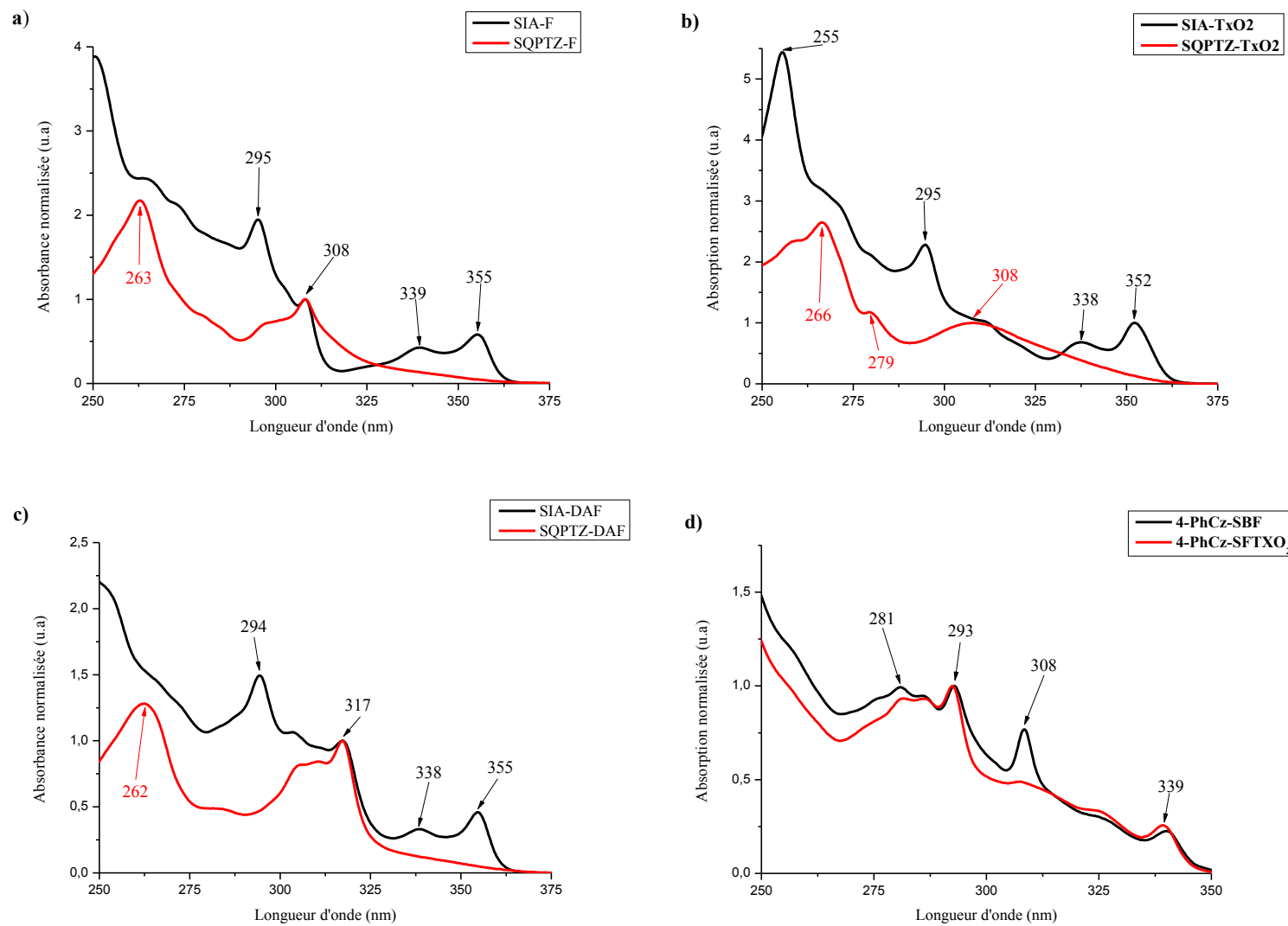


Figure 12 : Spectres d'absorption UV-vis des composés D-*Spiro-A* dans le cyclohexane [10^{-5} M]

ii) Modélisation moléculaire

Afin d'approfondir l'analyse des molécules, des calculs de DFT et TD-DFT (B3LYP / 6-311G+(d,p)) ont été réalisés.

Le cas de **4-PhCz-SBF** a déjà été décrit auparavant, et est assez classique ; **4-PhCz-SFTXO₂** l'est également (Figure 14). En effet, dans **4-PhCz-SFTXO₂**, la HOMO est localisée sur le fragment phényle-carbazole, tandis que la LUMO est située sur le fluorène substitué. On peut voir que la LUMO et LUMO+1 sont pratiquement dégénérées, avec la LUMO+1 qui est cette fois-ci localisée uniquement sur le fragment TXO₂. Cette inversion au niveau des orbitales a déjà été observée dans la thèse de Maxime Romain sur la molécule **STX-TXO₂**. L'unité TXO₂ n'est pas représentée fidèlement lors des calculs de DFT, ce qui explique le fait que la LUMO ne soit pas située sur le fragment TXO₂. La première transition calculée pour **4-PhCz-SFTXO₂** est une transition HOMO/LUMO avec une force d'oscillateur moyenne ($f : 0,086 > 0,07$). Cette transition se fait à plus basse énergie (333 nm) que dans **4-PhCz-SBF** (325 nm), ce qui est cohérent avec la réduction du gap HOMO/LUMO due à l'abaissement du niveau de LUMO par le fragment TXO₂ (abaissement de 0,24 eV).

Pour la série des SIA et SQPTZ, les résultats sont totalement différents de ce que nous avons pu voir jusqu'ici. Excepté **SIA-F**, toutes les molécules ont leur LUMO localisée sur le fragment accepteur, c'est-à-dire l'unité F, TXO₂ ou DAF. Le fait que **SQPTZ-F** possède sa LUMO sur l'unité F est assez étrange mais peut s'expliquer par le fort caractère donneur de l'unité QPTZ, qui interdit toute délocalisation de la LUMO sur cette unité. La LUMO reste donc confinée sur l'unité F. Les HOMO sont situées sans exception sur les fragments donneurs IA ou QPTZ. Les quatre premières transitions calculées pour tous les composés sont faibles ($f < 0,07$), voir pratiquement nulle dans certains cas. La première transition de chaque composé calculée par TD-DFT est une transition HOMO/LUMO, sauf pour **SIA-TXO₂**, mais il s'agit ici encore d'une erreur de modélisation. La seconde transition est une transition HOMO/LUMO+1 avec une force d'oscillateur très faible pour tous les composés. La force de la transition HOMO/LUMO, ainsi que son énergie sont directement liés au caractère bipolaire des molécules. La force tend à diminuer, et l'énergie à augmenter : **SIA-F** ($f : 0,049$, 340 nm), **SQPTZ-F** ($f : 0,002$, 358 nm), **SIA-TXO₂** ($f : 0,020$, 332 nm), **SQPTZ-TXO₂** ($f : 0,011$, 353 nm), **SIA-DAF** ($f : 0,005$, 366 nm) et **SQPTZ-DAF** ($f : 0,003$, 394 nm) (Figure 13 et Figure 14). L'augmentation de l'énergie pour la transition HOMO/LUMO est liée à l'accroissement de la force du donneur qui augmente le niveau de la HOMO, et à l'accroissement de la force

de l'accepteur qui diminue le niveau de la LUMO ; le gap HOMO/LUMO diminue donc. La diminution de la force d'oscillateur de la transition traduit bien la faible probabilité de cette transition liée à la bonne séparation spatiale de la HOMO et de la LUMO, avec l'accroissement des caractères D/A. On peut noter encore le problème de modélisation sur l'unité TXO₂, son caractère accepteur est mal calculé ; on observe ainsi l'énergie de la première transition qui est plus haute que celles de ses homologues à l'unité F (**SIA-F** : 340 nm ; **SIA-TXO₂** : 332 nm).

Pour **SIA-TXO₂**, la première transition est majoritairement une transition HOMO/LUMO+1. Il s'agit ici d'une erreur de modélisation, les niveaux LUMO, LUMO+1 et LUMO+2 sont quasiment dégénérés. Et surtout, la LUMO+1 et LUMO+2 présentent principalement une composante sur l'unité IA. Ainsi, la transition HOMO/LUMO est largement défavorisée au profit de la transition HOMO/LUMO+1 qui a un plus fort recouvrement orbitalaire. On peut l'observer aussi sur les niveaux calculés des orbitales frontières et le gap HOMO/LUMO (Tableau 3). Bien que la LUMO soit abaissée par l'unité TXO₂ comparé à l'unité F ; la HOMO l'est d'autant. Ainsi, le gap HOMO/LUMO est légèrement plus élevé avec les molécules TXO₂ qu'avec les molécules F.

Tableau 3 : Résumé des niveaux d'énergies HOMO/LUMO obtenu par calcul théorique

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _T (eV)	Gap _{théo} (eV)
SIA-F	-5,59	-1,36	2,94	4,23
SQPTZ-F	-5,36	-1,36	2,88	4,00
SIA-TXO₂	-5,84	-1,56	2,98	4,28
SQPTZ-TXO₂	-5,64	-1,60	2,89	4,04
SIA-DAF	-5,78	-1,84	2,97	3,94
SQPTZ-DAF	-5,55	-1,88	2,90	3,67
4-PhCz-SBF	-5,61	-1,32	2,77	4,29
4-PhCz-SFTXO₂	-5,70	-1,56	2,76	4,14

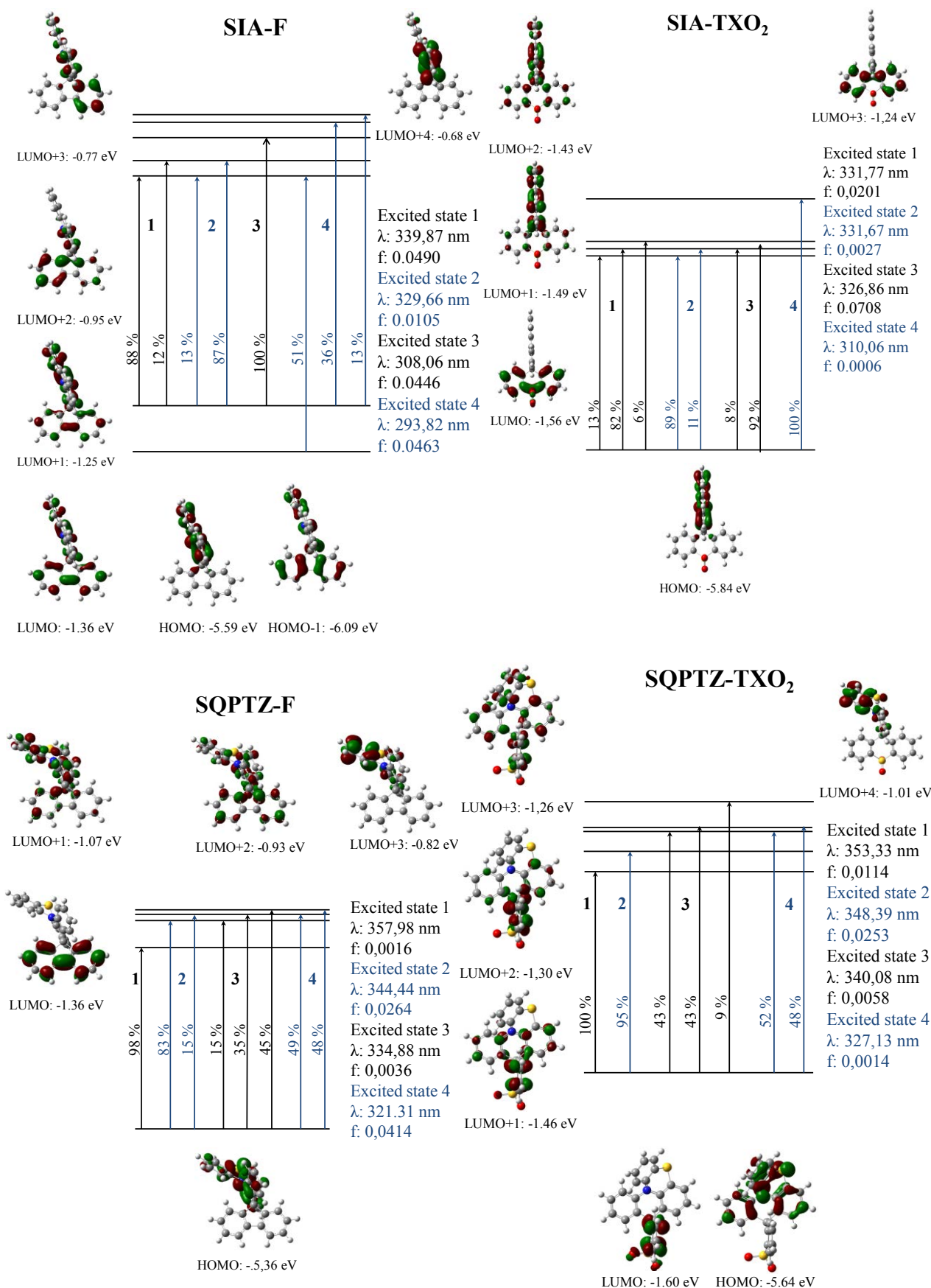


Figure 13 : Diagrammes des orbitales frontières des composés et les quatre premières transitions électroniques, calculées par DFT et TD-DFT (B3LYP / 6-311+G-d,p), les densités électroniques sont représentées avec un rayon de $0,04 [e \text{ bohr}^{-3}]^{1/2}$

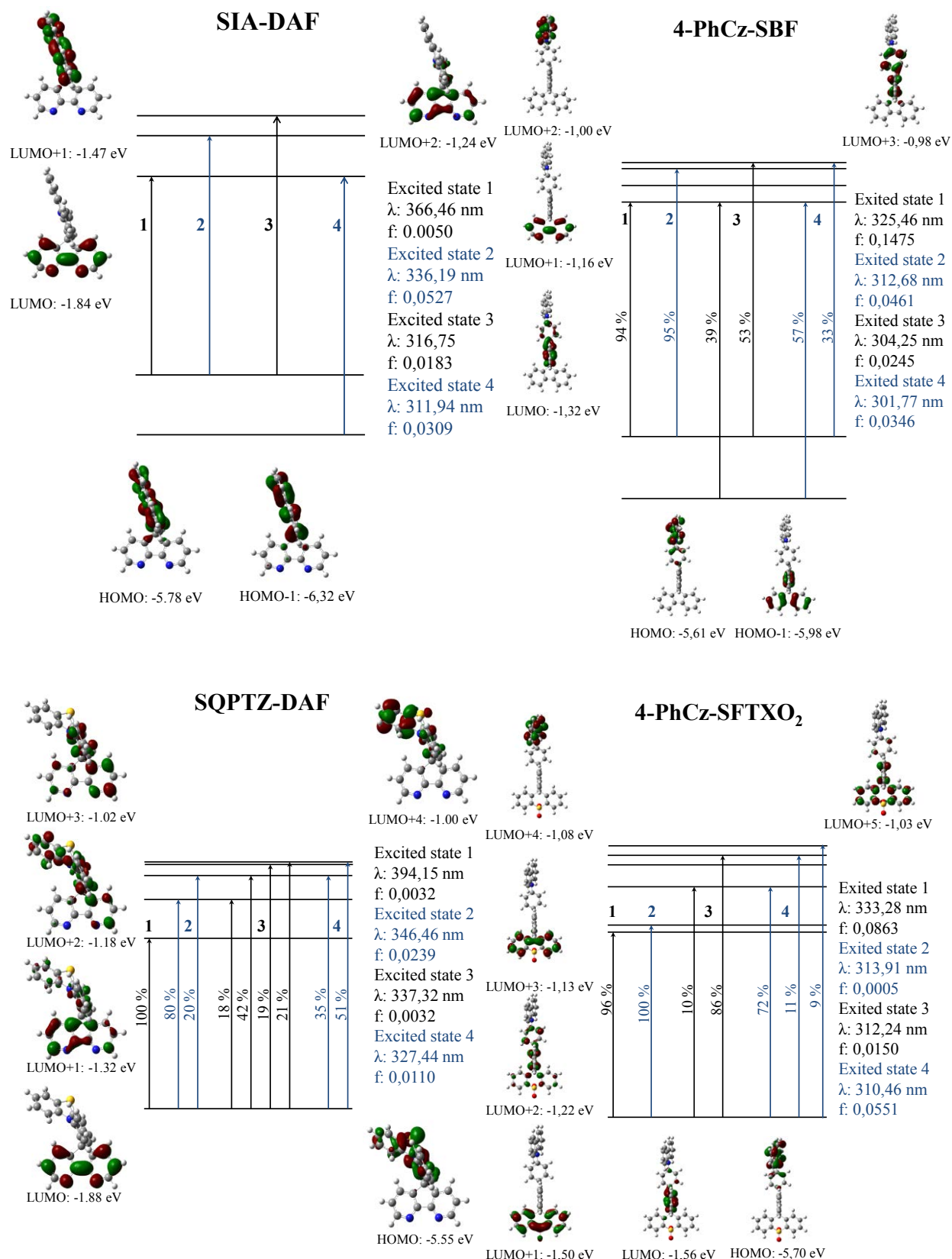


Figure 14 : Diagrammes des orbitales frontières des composés et les quatre premières transitions électroniques, calculées par DFT et TD-DFT (B3LYP / 6-311+G-d,p)), les densités électroniques sont représentées avec un rayon de $0,04 [e \text{ bohr}^{-3}]^{1/2}$

3) Spectroscopie d'émission

i) Spectres d'émission

Les molécules basées sur l'unité SIA présentent toutes une émission structurée, miroir des spectres d'absorption, principalement localisée dans l'UV avec une émission principale à 360 nm (Figure 15). On observe un faible décalage du maxima de l'émission de 3 nm (240 cm^{-1}) entre **SIA-F** et **SIA-TXO₂**. De plus, le faible déplacement de Stokes de 4 nm (314 cm^{-1}) entre la première bande d'absorption située à 355 nm et le maximum d'émission à 359 nm, indique la forte rigidité de la molécule. Enfin, toutes les molécules ont des rendements quantiques très proches avec 33 % pour **SIA-F**, 39 % pour **SIA-TXO₂** et 38 % pour **SIA-DAF**.

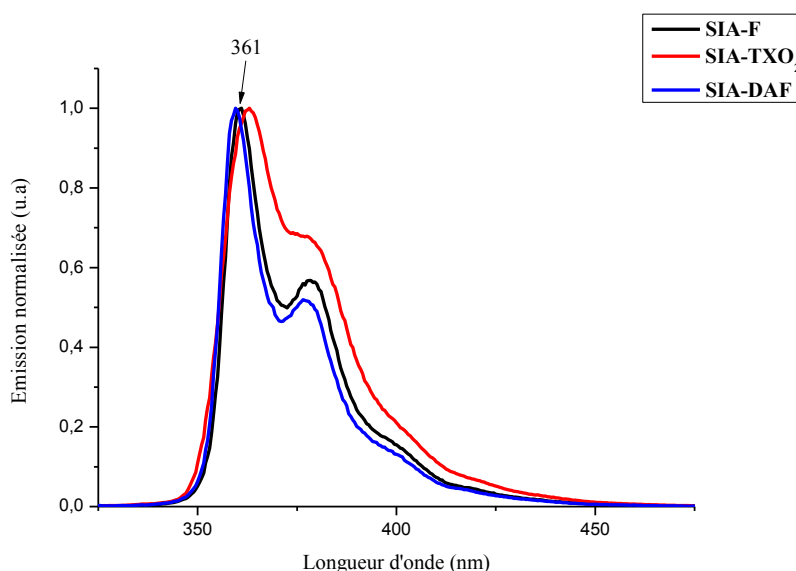


Figure 15 : Spectre d'émission de **SIA-F**, **SIA-TXO₂** et **SIA-DAF** en solution dans le cyclohexane, $\lambda_{\text{exc}} = 295\text{ nm}$

Les calculs de TD-DFT montraient une première transition HOMO/LUMO avec une faible force d'oscillateur ($f < 0,05$) pour toutes les molécules de la série SIA, voir quasi nulle dans le cas de **SIA-DAF** ($f : 0,005$). Il est donc improbable que l'on observe directement l'émission à partir de la transition HOMO/LUMO à travers l'espace. Les rendements quantiques très proches pour les trois molécules, l'émission miroir de l'absorption attribué au fragment IA et qui ne varie pas selon les molécules ; toutes ces constatations nous mènent à la conclusion que l'émission est sûrement due à un état localement excité (LE) situé sur le fragment IA. Ainsi, l'émission de la transition HOMO/LUMO est trop faible pour être observée.

L'émission des composés basés sur l'unité QPTZ a été plus difficile à observer, les rendements quantiques ont été mesurés dans des solutions de cyclohexane non dégazées, et aucune fluorescence n'était observable. Nous avons donc dégazé avec de l'argon les solutions pour pouvoir mesurer les spectres d'émission. Les solutions utilisées pour les spectres d'émission à basse température n'ont pas été dégazées, sans que cela gêne l'émission. L'émission pour **SQPTZ-F** et **SQPTZ-TXO₂** est quasi identique, avec des spectres larges et fortement déstructurés et une émission située dans le bleu-violet avec un maximum à 421 nm (Figure 16). Un fort déplacement de Stokes de 113 nm (8415 cm^{-1}) est observé pour les deux composés. Cela indique que beaucoup d'énergie est perdue lors de la relaxation des noyaux à l'état excité, ce qui est cohérent avec la grande flexibilité de l'unité phénothiazine au sein du fragment QPTZ, comme montré dans la partie cristallographique.

Le spectre d'émission de **SQPTZ-DAF** est quant à lui plus structuré, et moins décalé vers le rouge (maxima à 362 et 380 nm) (Figure 16). Ce résultat ne concorde pas avec l'émission unique de l'unité QPTZ, cela peut provenir du fort effet accepteur du groupement DAF, qui influe sur l'émission du fragment QPTZ. Le déplacement de Stokes est par conséquent plus petit que les précédents, mais atteint tout de même 45 nm (3921 cm^{-1}) montrant toujours la flexibilité du fragment QPTZ. En solution dégazée, les molécules n'émettent guère plus, aucune mesure de rendement n'a cependant été effectuée par manque de temps.

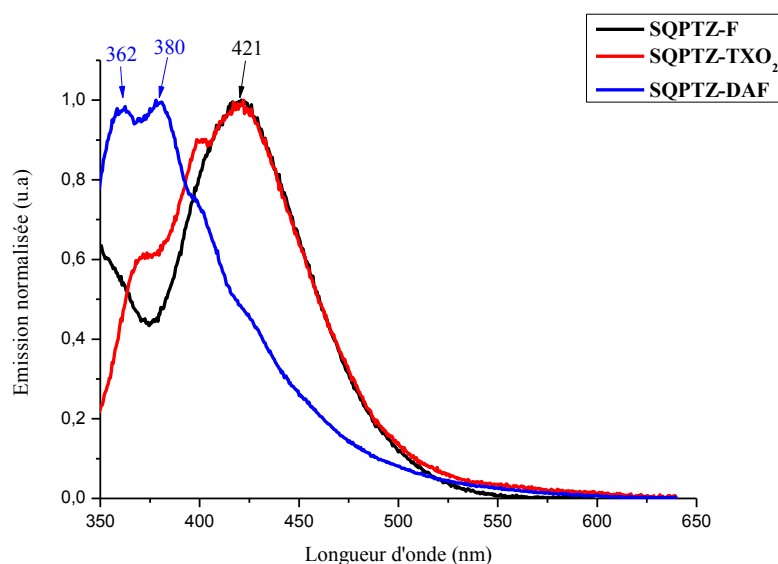


Figure 16 : Spectre d'émission de **SQPTZ-F**, **SQPTZ-TXO₂** et **SQPTZ-DAF** en solution dans le cyclohexane dégazé, $\lambda_{\text{exc}} = 330\text{ nm}$

Dans la famille des unités PhCz, **4-PhCz-SBF** a déjà été décrit dans le chapitre 2. Il possède un spectre défini avec deux maxima à 345 et 361 nm, et son rendement quantique est plutôt élevé (52 %), l'émission de **4-PhCz-SBF** provenant de la transition HOMO/LUMO. L'émission de **4-PhCz-SFTXO₂** est plus étrange que celle de son homologue **4-PhCz-SBF** (Figure 17). Elle est plutôt déstructurée, assez large et située dans l'UV avec un maximum à 370 nm et un épaulement localisé à 345 nm. Son rendement quantique est plus élevé avec 63 % de conversion. D'après les calculs de TD-DFT de **4-PhCz-SBF**, l'émission provient de la transition HOMO/LUMO dans les deux composés, transition qui se fait donc entre les fragments phényl-fluorène (LUMO), et phényl-carbazole (HOMO) (Figure 14). Dans **4-PhCz-SFTXO₂**, le fragment TXO₂ semble influencer sur la localisation de la LUMO, celle-ci est située uniquement sur le fluorène substitué, au lieu du fragment phényl-fluorène dans **4-PhCz-SBF**. La HOMO ne bouge pas, et reste située sur le fragment phényl-carbazole. Ainsi, le recouvrement entre la HOMO et la LUMO est plus fort dans le cas de **4-PhCz-SBF**, ce qui se retranscrit sur la grande force d'oscillateur pour la transition HOMO/LUMO avec $f : 0,148$. Dans le cas de **4-PhCz-SFTXO₂**, le recouvrement est moindre entre la HOMO et la LUMO ; d'où la plus faible force d'oscillateur de $f : 0,086$ pour la transition HOMO/LUMO. Cette différence pourrait expliquer l'allure différente du spectre d'émission de **4-PhCz-SFTXO₂**, comparé à celui de **4-PhCz-SBF**, comme nous allons le voir avec les mesures de durée de vie.

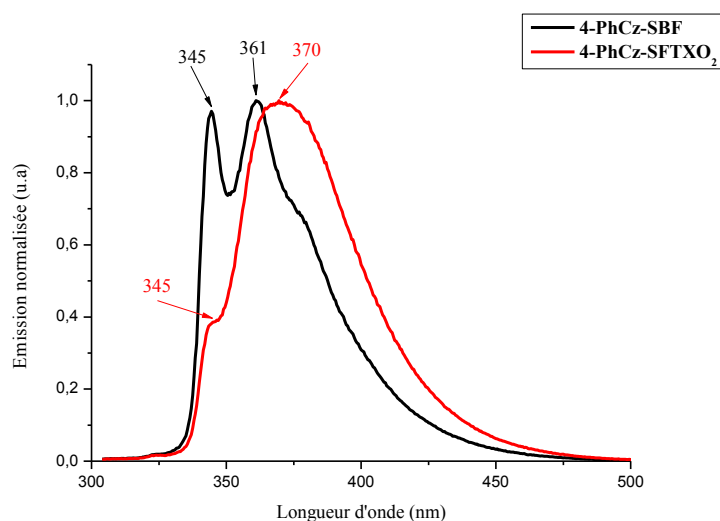


Figure 17 : Spectres d'émission des PhCz, dans cyclohexane, $\lambda_{\text{exc}} = 295 \text{ nm}$

ii) Mesures des durées de vie

Comme nous l'avons expliqué dans les chapitres précédents, les mesures de durée de vie de fluorescence peuvent nous aider à mieux comprendre les phénomènes d'émission (Figure 18). Les mesures de durée de vie ont été faites à l'ENS Cachan sous la direction du Dr Rémi Métivier. Nous n'avons pas pu mesurer les durées de vie de fluorescence des composés de la famille QPTZ à cause de leur rendement quantique trop faible nécessitant de dégazer au préalable les solutions

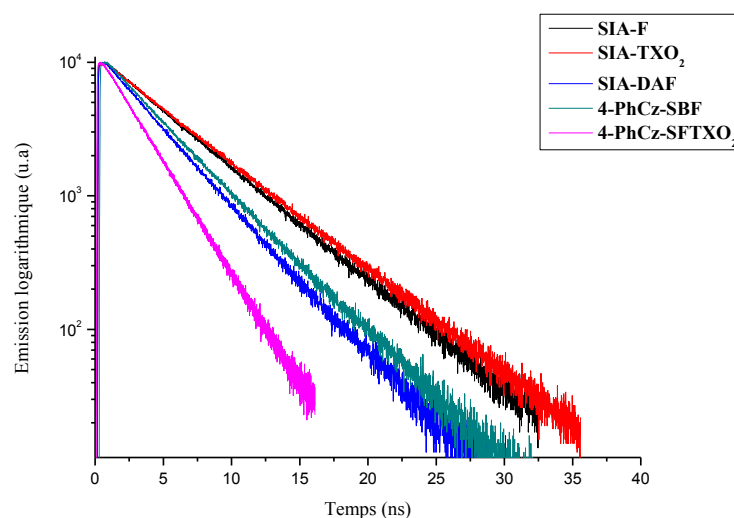


Figure 18 : Déclins de fluorescence, $\lambda_{em} = 375$ nm

Toutes les molécules de la famille SIA montrent des déclins de fluorescence mono-exponentiels indiquant une émission principale du niveau S_1 vers S_0 . Les déclins de fluorescence sont assez courts et très similaires pour les trois composés, avec 5,0 ns pour **SIA-F**, 5,3 ns pour **SIA-TXO₂** et 3,7 ns pour **SIA-DAF** à 375 nm. Cela indique clairement des émissions basées sur le même émetteur, ici certainement le fragment IA.

Le cas de **4-PhCz-SFTXO₂** est très intéressant, il possède un temps de vie de 2,6 ns à 345 nm, plus court que celui de **4-PhCz-SBF** (4,0 ns à 375 nm). Cependant lorsque l'on fait varier la longueur d'émission il apparaît une seconde durée de vie. En effet à 375 nm, il apparaît une durée de vie très courte qui n'est pas un second déclin de fluorescence, mais un « temps de montée »³⁰ de 34 ps avec une contribution importante (2,6 ns : 67 % / (-) 34 ps : 33 %) ^a. A 415 nm, on observe toujours ce temps de montée, dont la contribution est légèrement plus grande (2,6 ns : 63 % / (-) 34 ps : 37%). Ce temps de montée est curieusement observable

^a L'annotation (-) sert à désigner ici qu'il s'agit d'un temps de montée, différent d'un déclin

uniquement dans la partie déstructurée du spectre. L'augmentation de la contribution du temps de montée avec la longueur d'onde nous rappelle le cas de **4-MePh-SBF** (chapitre 2), et pourrait ici encore indiquer la formation d'excimères. On pourrait ainsi retrouver l'émission excimérique avec le phényle placé en position 4 du fluorène dans **4-PhCz-SFTXO₂**. Il est probable que cette émission excimérique soit aussi présente dans **4-PhCz-SBF**. En effet, la présence d'un épaulement à 370-375 nm est en adéquation avec la contribution excimérique dans **4-PhCz-SFTXO₂** à 370 nm.

Pour résumer, dans les molécules **4-PhCz-SBF** et **4-PhCz-SFTXO₂**, l'émission est partagée entre une émission provenant de la transition HOMO/LUMO, et l'émission excimérique lié à la position *ortho* du SBF. Les calculs de TD-DFT ont montré pour **4-PhCz-SBF** une transition HOMO/LUMO forte : l'émission est principalement due à cette transition, le spectre est donc structuré et image miroir de l'absorption avec tout de même une faible contribution de l'émission de l'excimère à plus haute longueur d'onde. Au contraire pour **4-PhCz-SFTXO₂**, la force de la transition HOMO/LUMO est plus faible, l'émission n'est plus principalement due à cette transition mais à une émission excimérique intramoléculaire. Le spectre d'émission est donc déstructuré et décalé vers le rouge avec toutefois la présence à basse longueur d'onde d'une bande d'émission provenant de la transition HOMO/LUMO.

iii) Mesures de l'énergie de l'E_T

Afin de visualiser la contribution de phosphorescence, tous les spectres d'émission ont été mesurés dans une matrice gelée transparente de 2-Méthyl-THF à 77K.

Les composés SIA possèdent une émission de phosphorescence très structurée, tout comme l'émission de fluorescence ; rappelant ainsi que l'émission de l'état triplet doit sûrement provenir de l'unité IA (Figure 19). La transition correspondant à la contribution de phosphorescence de plus haute énergie est mesurée à 431 nm pour **SIA-F** ($E_T = 2,87$ eV), 423 nm pour **SIA-TXO₂** ($E_T = 2,93$ eV) et 428 nm pour **SIA-DAF** ($E_T = 2,89$ eV). La forte similitude des valeurs d' E_T entre les composés confirme que l'émission provient bien de l'unité IA.

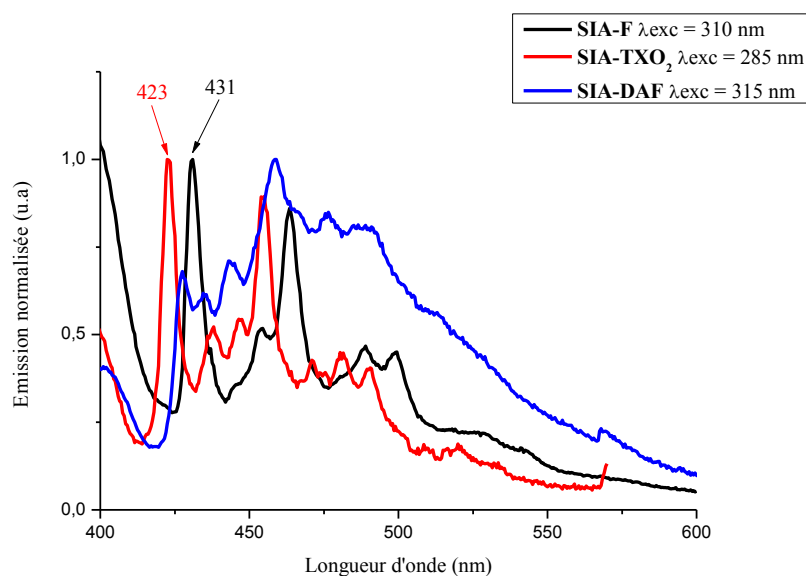


Figure 19 : Spectres d'émission des composés SIA à 77K dans une matrice gelée de 2-méthyl-THF

Tout comme les spectres d'émission de fluorescence des composés QPTZ, les spectres de phosphorescence sont larges et déstructurés (Figure 20). La transition de phosphorescence de plus haute énergie est mesurée à 460 nm pour **SQPTZ-F** ($E_T = 2,69$ eV), 455 nm pour **SQPTZ-TXO₂** ($E_T = 2,71$ eV) et 456 nm pour **SQPTZ-DAF** ($E_T = 2,71$ eV). Contrairement aux précédents composés, la contribution de phosphorescence est très intense. Cela semblerait montrer qu'au sein des composés SQPTZ, le croisement intersystème entre le niveau S_1 et T_1 peut se faire aisément. A basse température, les perturbations liées aux solvants, aux phénomènes de relaxations sont amoindries et rendent possible la forte émission de l'état triplet des molécules.

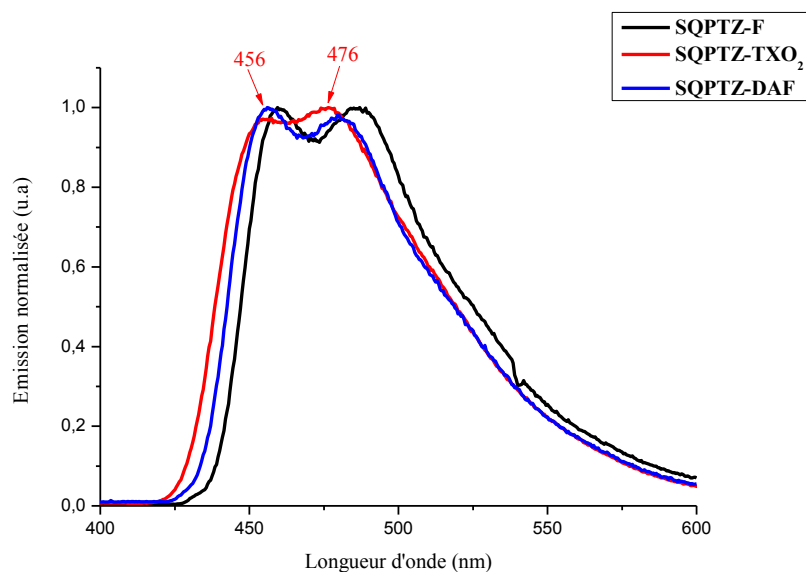


Figure 20 : Spectres d'émission des composés QPTZ à 77K dans une matrice gelée de 2-méthyl-THF, $\lambda_{\text{exc}} = 315 \text{ nm}$

Les molécules **4-PhCz-SBF** et **4-PhCz-SFTXO₂** présentent elles aussi une phosphorescence déstructurée comme la plupart des dérivés de SBF substitué en position 4 (Figure 21). Les deux composés ont une phosphorescence quasiment identique avec une première transition est mesurée à 443 nm ($E_T = 2,80 \text{ eV}$).

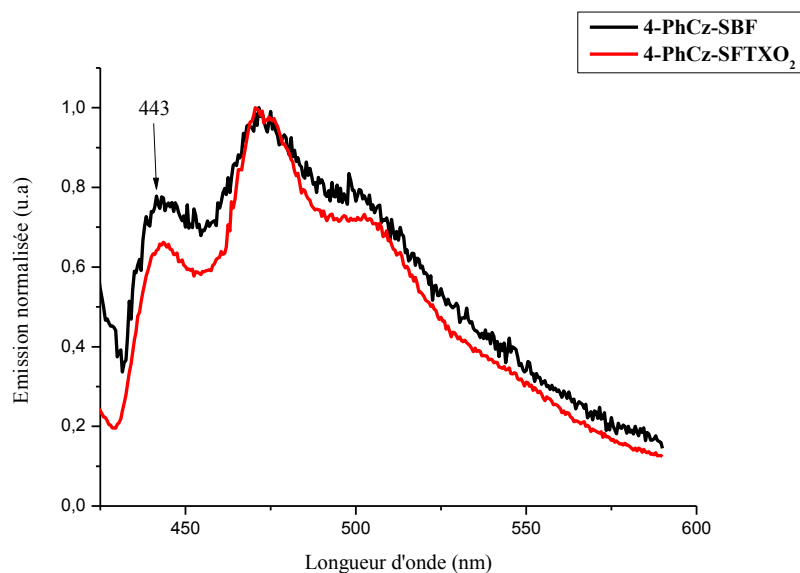


Figure 21 : Spectres d'émission des composés PhCz à 77K dans matrice gelée de 2-méthyl-THF, $\lambda_{\text{exc}} = 300 \text{ nm}$

Il apparaît clairement avec les mesures à 77K que :

- Le niveau de l' E_T et la structure du spectre de phosphorescence est fixée ici par le groupement donneur IA, QPTZ ou PhCz. Les molécules ayant le même groupement donneur possèdent un E_T quasi identique, faiblement influencé par les groupements accepteurs.
- Tous les composés ont un E_T adapté pour être utilisé dans des PhOLEDs bleues dopées au Flrpic, puisque leurs E_T sont supérieurs à celui du dopant ($E_T = 2,64 \text{ eV}$ ³¹).
- L'unité QPTZ (2,70 eV) provoque un abaissement de 0,2 eV de l' E_T comparé à l'unité IA (2,90 eV), probablement due à la flexibilité de l'unité phénothiazine qui permet une certaine relaxation de l'état excité. L' E_T reste cependant suffisamment haut pour être utilisé avec le Flrpic.
- L'unité PhCz possède un E_T plus bas de 0,1 eV que l'unité IA, cette perte d'énergie provient du degré de liberté supplémentaire dans l'unité PhCz. Une partie de l'énergie est perdue dans la relaxation de l'état triplet excité à cause des mouvements moléculaires possible dans l'unité PhCz.

Tableau 4 : Résumé des propriétés d'émission des composés D-Spiro-A

	λ_{em} (nm) ^a	Φ (%) ^a	E_T (eV) ^b	τ_{fluo} (ns), [λ_{exc} (nm)] ^a
SIA-F	361, 378	33,3	2,87	5,04 [375]
SQPTZ-F	422	1,2	2,69	N/A
SIA-TXO₂	363, 377	39,5	2,93	5,33 [375]
SQPTZ-TXO₂	374, 401, 422	2,0	2,71	N/A
SIA-DAF	360, 377	38,3	2,89	3,72 [375]
SQPTZ-DAF	362, 381	0,7	2,71	N/A
4-PhCz-SBF	345, 361	52,4	2,80	4,01 [375]
4-PhCz-SFTXO₂	345, 370	62,5	2,80	2,57 [345]

a : dans le cyclohexane, b : dans le 2-méthyl-THF, N/A : Non Analysé

4) Solvatochromisme

L'étude solvatochromique permet de caractériser les interactions dipôle-dipôle entre une molécule et différents solvants qui l'entourent. L'augmentation de la polarité du solvant permet de stabiliser les états à transfert de charge. La séparation spatiale des orbitales HOMO et LUMO va fortement favoriser, avec l'augmentation de la polarité, le transfert de charge

intramoléculaire photoinduit. Le formalisme de Lippert-Mataga permet d'évaluer la variation du moment dipolaire ($\Delta\mu$) entre l'état fondamental $S_0(\mu)$ et l'état excité $S_1(\mu^*)$ de la molécule.

i) SIA-F

Le composé **SIA-F** possède un très faible caractère accepteur *via* l'unité F et un bon caractère donneur grâce à l'unité IA. SIA-F possède un faible moment dipolaire à l'état fondamental (0,6 D). Les spectres d'absorption n'évoluent pratiquement pas entre le cyclohexane avec une première bande à 355 nm, qui se décale à 352,5 nm dans l'acétonitrile à (Figure 22 gauche).

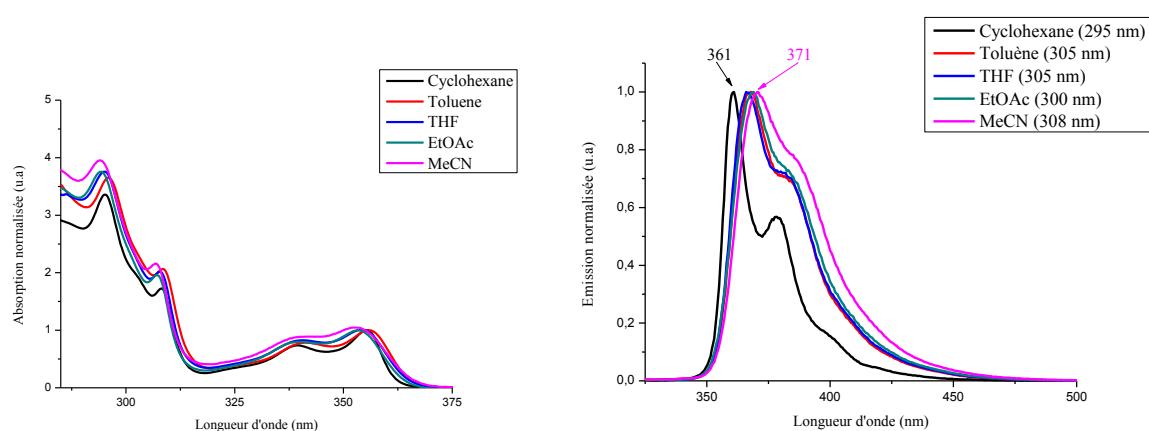


Figure 22 : Spectres d'absorption et d'émission de **SIA-F** dans différents solvants

En revanche, on observe une petite variation des maxima d'émission de l'état excité (Figure 22 droite). On observe en effet un déplacement de ce maximum à 361 nm dans le cyclohexane à 371 nm dans l'acétonitrile. Ce faible décalage de 10 nm (747 cm^{-1}) est dû au bon recouvrement entre la HOMO et la LUMO (Figure 13) et donc à un transfert de charge photoinduit faible, qui reste proportionnel à la polarisabilité d'orientation du solvant utilisé. Les rendements quantiques n'évoluent pas avec l'augmentation du gap S_1-S_0 , avec un rendement de 33 % dans le cyclohexane et de 32 % dans l'acétonitrile, en accord avec un ICT faible.

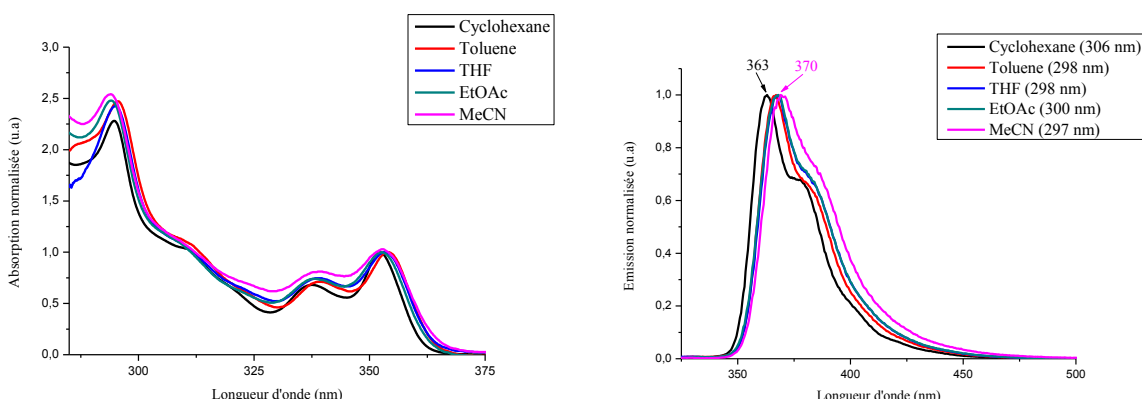
Les équations de Lippert-Mataga nous permettent de calculer la variation du moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité ($\Delta\mu$), et le moment dipolaire à l'état excité μ^* . Cette variation $\Delta\mu$ de 8,8 D concorde avec le faible déplacement bathochrome de l'émission, et le μ^* de 9,4 D.

Tableau 5 : Propriétés de solvatochromisme de **SIA-F**

	Δf	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ (%) (λ_{exc})	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
Cy	-0,001	355	361	33,3	453
PhMe	0,013	356	367,5	31,1	895
EtOAc	0,200	353,5	368,5	28,8	918
THF	0,210	354	366	32,5	1167
MeCN	0,305	352,5	371	31,8	1406
		Rayon de la molécule (Å)	7,0		
		$\mu / \Delta\mu / \mu^*$ (D)	0,6 / 8,8 / 9,4		

ii) **SIA-TXO₂**

Le cas de **SIA-TXO₂** est similaire à celui de **SIA-F**, l'unité TXO₂ étant faiblement acceptrice. On a cependant un moment dipolaire de l'état fondamental plus élevé (5,7 D), révélant l'accentuation du caractère accepteur de **SIA-TXO₂**. Les spectres d'absorption n'évoluent quasiment pas, avec une bande à 352 nm dans le cyclohexane décalée à 353 nm dans l'acétonitrile (Figure 23 gauche).

Figure 23 : Spectres d'absorption et d'émission de **SIA-TXO₂**

Les spectres d'émission de **SIA-TXO₂** dans la gamme de solvants sont très similaires à ceux de **SIA-F**, ils restent bien définis et structurés (Figure 23 droite). Le maximum d'émission dans le cyclohexane se situe à 363 nm, et se déplace à 370 nm dans l'acétonitrile. Ici, le faible déplacement bathochrome de 7 nm (521 cm⁻¹) indique un faible transfert de charge photoinduit dû au bon recouvrement des orbitales HOMO/LUMO. Ce qui est en désaccord avec les calculs DFT (Figure 13) qui donnaient une séparation totale des orbitales HOMO/LUMO, mais confirme que la transition principale est une HOMO/LUMO+1 qui provient du fragment IA, comme cela est observé dans l'analyse des calculs DFT et TD-DFT. Ce déplacement bathochrome est cohérent avec les calculs de Lippert-Mataga qui donnent

une faible variation du moment dipolaire de 6,5 D, et un μ^* de 12,2 D. Toutefois, pour **SIA-TXO₂** on note un abaissement du rendement quantique dans la gamme de solvant. On passe ainsi de 40 % de conversion des photons dans le cyclohexane à 20 % dans l'acétonitrile. Cette baisse de rendement quantique peut traduire l'activation des chemins de désexcitation et la stabilisation de l'état excité par le solvant.

Tableau 6 : Propriétés de solvatochromisme de **SIA-TXO₂**

	Δf	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ (%) (λ_{exc})	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
Cy	-0,001	352	363	39,5	844
PhMe	0,013	354	366,5	27,5	979
EtOAc	0,200	352,5	368	19,6	1187
THF	0,210	353,5	368	27,2	1131
MeCN	0,305	353	369,5	19,9	1281
Rayon de la molécule (Å)			7,0		
$\mu / \Delta\mu / \mu^*$ (D)			5,7 / 6,5 / 12,2		

iii) SIA-DAF

Comme pour les molécules précédentes, les spectres d'absorption de **SIA-DAF** évoluent peu avec une bande à 354,5 nm dans le cyclohexane, et de 353 nm dans l'acétonitrile (Figure 24 gauche), soit un déplacement hypsochrome de 1,5 nm (120 cm⁻¹).

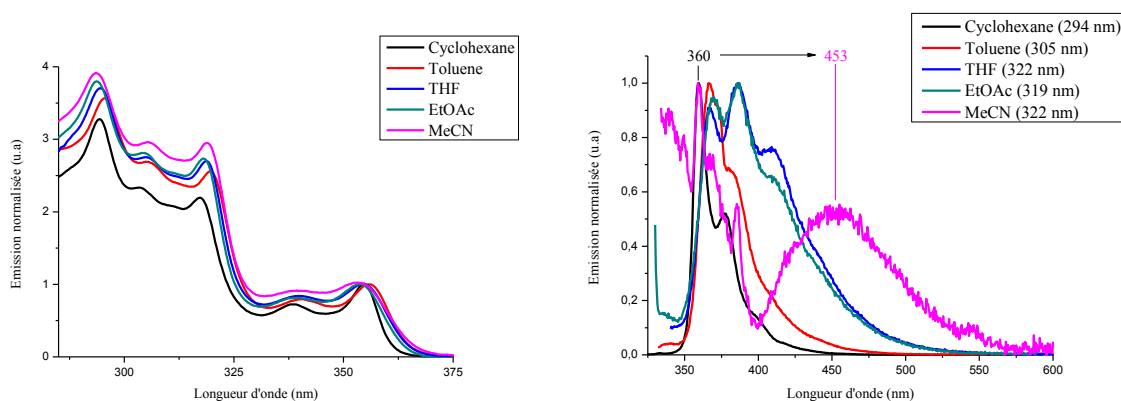


Figure 24 : Spectres d'absorption et d'émission de **SIA-DAF**

Le cas de **SIA-DAF** est très particulier, en effet comme pour les deux composés SIA précédent la première bande d'émission évolue peu avec la polarisabilité d'orientation du solvant (Figure 24 droite). Le spectre dans le cyclohexane est fin et très structuré avec un maximum à 359,5 nm, les spectres gagnent en résolution et s'élargissent avec les solvants intermédiaires de la gamme comme l'acétate d'éthyle ; la première bande est située à 369,5 nm. Les spectres quasi identiques confirment l'émission de l'état localement excité localisé

sur le fragment IA, pour les solvants cyclohexane, toluène, THF et acétate d'éthyle. Cependant, dans l'acétonitrile on observe l'apparition d'une nouvelle bande d'émission large et déstructurée centrée à 453 nm caractéristique d'un état à transfert de charge, en plus de l'émission de l'état localement excité (LE) à 360 nm. Ainsi, le fort déplacement bathochrome de 93 nm (5702 cm^{-1}) de l'émission indique un fort transfert de charges photoinduit, cohérent avec la séparation totale des orbitales HOMO/LUMO observées par les calculs DFT. Pour résumer, dans l'acétonitrile nous observons deux phénomènes d'émission pour **SIA-DAF**, l'un provenant de l'état LE du fragment IA ; l'autre de la transition HOMO/LUMO entre les fragments IA et DAF.

Les rendements quantiques diminuent fortement avec l'accroissement de la polarisabilité des solvants. On passe ainsi de 38 % de conversion dans le cyclohexane, à 5 % dans le toluène, 2 % dans l'acétate d'éthyle, pour chuter à 1 % dans l'acétonitrile. La forte décroissance des rendements quantiques suivant la polarité du solvant montre la forte stabilisation de l'état excité par les solvants.

Puisque nous observons deux phénomènes d'émission, on peut réaliser les calculs de Lippert-Mataga pour l'état émissif LE et l'état émissif à transfert de charge.

Tableau 7 : Propriétés de solvatochromisme de l'état localement excité de **SIA-DAF**

	Δf	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ (%) (λ_{exc})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
Cy	-0,001	354,5	359,5	38,3	393
PhMe	0,013	356	366,5	4,9	805
EtOAc	0,200	353,5	369,5	1,9	1225
THF	0,210	354,5	366	0,5	886
MeCN	0,305	353	359	0,8	473
		Rayon de la molécule (Å)	7,0		
		$\mu / \Delta\mu / \mu^*$ (D)	4,1 / 8,2 / 12,3		

Ainsi pour l'état LE, nous obtenons des valeurs de $\Delta\mu$ (8,2D) pour **SIA-DAF** cohérentes avec celles des composés **SIA-F** ($\Delta\mu$: 8,8D) et **SIA-TXO₂** ($\Delta\mu$: 6,5D) (Tableau 7). Le moment dipolaire à l'état excité de **SIA-DAF** est quasi identique à celui de **SIA-TXO₂**, montrant que le groupement accepteur n'influe pas sur les propriétés d'émission de l'état LE (via le fragment IA).

Tableau 8 : Propriétés de solvatochromisme de l'état à transfert de charges photoinduit de **SIA-DAF**

	Δf	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ (%) (λ_{exc})	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
Cy	-0,001	354,5	359,5	38,3	384
MeCN	0,305	353	453	0,8	6237
		Rayon de la molécule (Å)	7,0		
		$\mu / \Delta\mu / \mu^*$ (D)	4,1 / 29,5 / 33,6		

Les calculs de Lippert-Mataga pour l'état à transfert de charges donnent un $\Delta\mu$ de 29,5 D, soit un μ^* de 33,6 D (Tableau 8), très supérieur à ceux des deux autres composés SIA. On se rapproche avec cette molécule des $\Delta\mu$ obtenus dans la thèse de Maxime Romain avec des molécules également basées sur l'architecture *D-Spiro-A*. Précisément, avec la molécule équivalente au **SIA-DAF**, le **SPA-DAF** une valeur proche de $\Delta\mu$ de 29,2 D a été obtenue.

iv) SQPTZ-F

Pour les composés issus de l'unité QPTZ, nous n'avons pas eu le temps de faire les mesures de rendements quantiques et les spectres d'émission dans tous les solvants. La nécessité de dégazer toutes les solutions avant de mesurer les spectres d'émission ralentit énormément les mesures. Nous avons uniquement fait les mesures des spectres d'émission dans le cyclohexane et l'acétonitrile les deux extrêmes de notre gamme de solvant.

Tout comme son homologue **SIA-F**, **SQPTZ-F** présente un faible caractère accepteur de l'unité F qui n'est pas compensé par l'augmentation du caractère donneur de QPTZ. Cependant, l'unité QPTZ double le moment dipolaire à l'état fondamental de **SQPTZ-F** à 1,5 D, comparé à **SIA-F** et son moment dipolaire de 0,6 D. Les spectres d'absorption ne changent pas selon le solvant, avec une bande à 308 nm dans le cyclohexane, et à 307 nm dans l'acétonitrile (Figure 25 gauche).

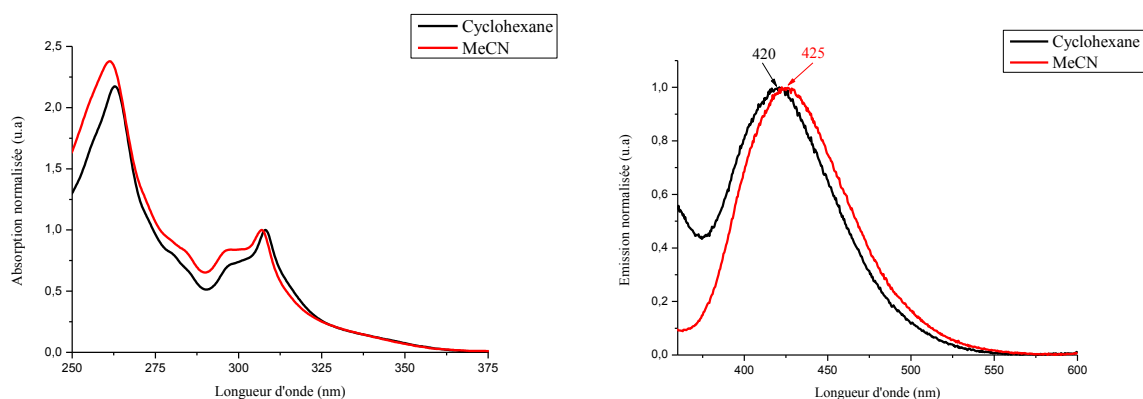


Figure 25 : Spectres d'absorption et d'émission de **SQPTZ-F** ($\lambda_{\text{exc}} = 306 \text{ nm}$)

On observe un petit décalage du maximum d'émission (Figure 25 droite). Dans le cyclohexane le maximum se situe à 420 nm et à 425 nm dans l'acétonitrile, soit un décalage bathochrome de 5 nm (280 cm^{-1}). Le faible décalage bathochrome démontre un bon recouvrement entre la HOMO et la LUMO, ce qui est en désaccord avec les observations faites en DFT (Figure 13). Cette erreur de calcul peut provenir d'une surévaluation du caractère donneur du fragment QPTZ, la HOMO pourrait également être délocalisée sur l'unité fluorène, comme pour **SIA-F** (Figure 13). On remarque encore le grand déplacement Stokes entre l'absorption et l'émission, qui évolue peu ($112 \text{ nm}/8658 \text{ cm}^{-1}$ pour le cyclohexane, $118 \text{ nm}/9044 \text{ cm}^{-1}$ pour l'acétonitrile).

Les calculs de Lippert-Mataga donnent une variation de moment dipolaire de 8,6 D, soit un moment dipolaire à l'état excité de 10,1 D les valeurs sont très similaires à celles de **SIA-F**, et seul le moment dipolaire à l'état fondamental de **SQPTZ-F** est plus élevé avec le plus fort effet donneur de QPTZ par rapport à IA.

Tableau 9 : Propriétés de solvatochromisme de **SQPTZ-F**

	Δf	$\lambda_{\text{abs}} \text{ (nm)}$	$\lambda_{\text{em}} \text{ (nm)}$	$\Delta \nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
Cy	-0,001	308	420	8658
MeCN	0,305	307	425	9044
Rayon de la molécule (\AA)			6,7	
$\mu / \Delta \mu / \mu^* \text{ (D)}$			1,5 / 8,6 / 10,1	

v) **SQPTZ-TXO₂**

Les spectres d'absorption de **SQPTZ-TXO₂** n'évoluent pas avec une bande à 308 nm dans le cyclohexane et 306 nm dans l'acétonitrile, soit un déplacement hypsochrome de 2 nm (212 cm^{-1}) (Figure 26 gauche).

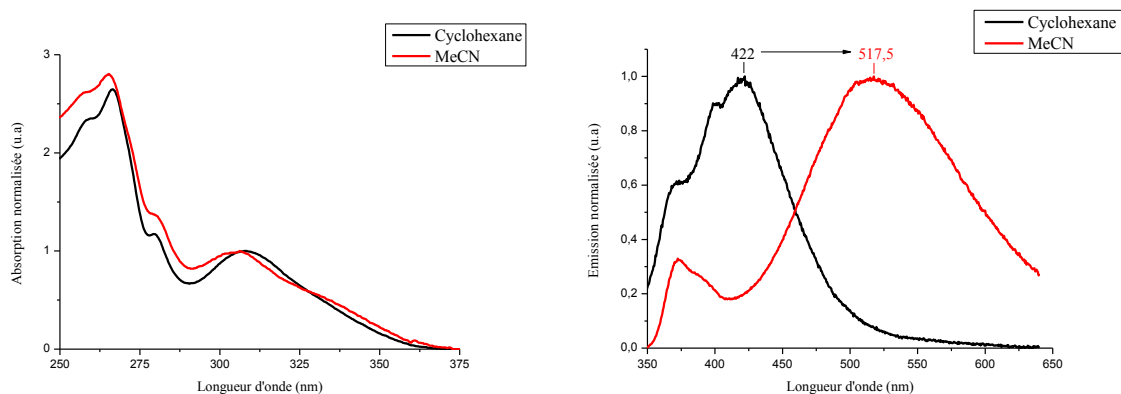


Figure 26 : Spectres d'absorption et d'émission de **SQPTZ-TXO₂** ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$)

En revanche, les maxima d'émission changent beaucoup (Figure 26 droite). Dans le cyclohexane il se situe à 422 nm et se déplace à 517,5 nm dans l'acétonitrile, soit un déplacement de Stokes de 114 nm (8719 cm^{-1}) dans le cyclohexane et un impressionnant déplacement de 211,5 nm (13356 cm^{-1}) dans l'acétonitrile. On a clairement un effet bathochrome proportionnel à la polarisabilité d'orientation du solvant de 95,5 nm ($4637,5 \text{ cm}^{-1}$, 0,54 eV).

Les calculs de Lippert-Mataga donnent un extraordinaire $\Delta\mu$ de 22,2 D, correspondant à un moment dipolaire à l'état excité de 26,7 D. Ainsi, à taille de molécule identique entre **SIA-TXO₂** et **SQPTZ-TXO₂**, la combinaison entre le fort effet donneur de QPTZ et le faible effet accepteur de TXO₂ conduit à un ICT photoinduit très fort qui est semblable à celui de **SIA-DAF** présenté précédemment.

Tableau 10 : Propriétés de solvatochromisme de **SQPTZ-TXO₂**

	Δf	$\lambda_{\text{abs}} \text{ (nm)}$	$\lambda_{\text{em}} \text{ (nm)}$	$\Delta\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
Cy	-0,001	308	422	8718,5
MeCN	0,305	306	517,5	13356
Rayon de la molécule (Å)			6,9	
$\mu / \Delta\mu / \mu^* \text{ (D)}$			4,5 / 22,2 / 26,7	

vi) SQPTZ-DAF

Le cas de **SQPTZ-DAF** est impressionnant, comme à l'accoutumée les spectres d'absorption n'évoluent pas (317 nm dans le cyclohexane et 318 nm dans l'acétonitrile) (Figure 27 gauche).

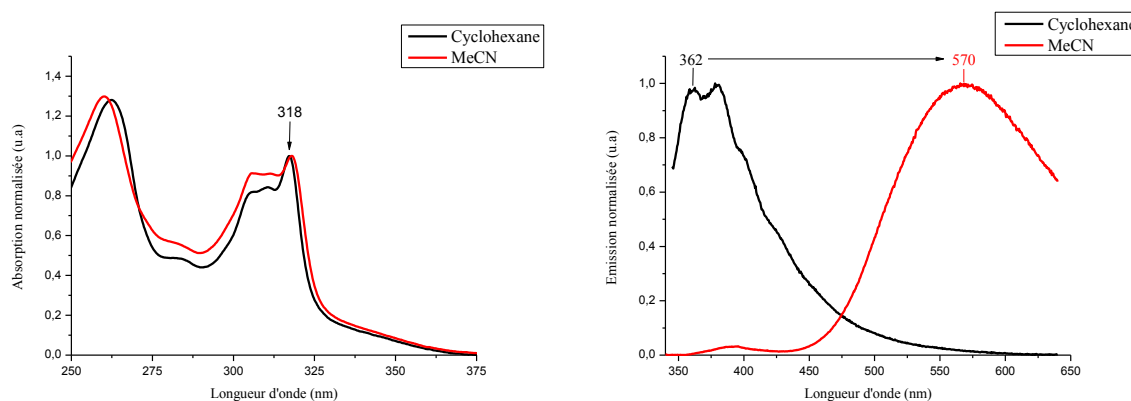


Figure 27 : Spectres d'absorption et d'émission de **SQPTZ-DAF** ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$)

Le déplacement des maxima d'émission suivant le solvant est impressionnant (Figure 27 droite). En effet, dans le cyclohexane il se situe à 362 nm, et dans l'acétonitrile il se décale jusqu'au jaune avec 570 nm. Soit un déplacement de Stokes de 45 nm (5229 cm^{-1}) dans le cyclohexane, et de 252 nm (13903 cm^{-1}) dans l'acétonitrile. Ce décalage de 208 nm entre les maxima d'émission dans les deux solvants montre un transfert de charge photoinduit très élevé ; en accord avec la séparation totale des orbitales HOMO et LUMO observée dans l'analyse des calculs DFT.

Les calculs de Lippert-Mataga donnent un $\Delta\mu$ très élevé de 29,1 D, correspondant à un μ^* de 32,4 D. C'est le plus fort effet solvatochromique observé lors de ces travaux correspondant à l'association des deux groupements donneur et accepteur aux effets les plus forts.

Tableau 11 : Propriétés de solvatochromisme de **SQPTZ-DAF**

	Δf	$\lambda_{\text{abs}} \text{ (nm)}$	$\lambda_{\text{em}} \text{ (nm)}$	$\Delta\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
Cy	-0,001	317	380	5229,5
MeCN	0,305	318	570	13902,5
Rayon de la molécule (\AA)			6,7	
$\mu / \Delta\mu / \mu^* \text{ (D)}$			3,3 / 29,1 / 32,4	

En conclusion :

- Les spectres d'absorption sont peu impactés par l'effet de solvant dû à un faible moment dipolaire à l'état fondamental pour toutes les molécules. De plus, dans le temps d'une transition optique (très rapide), les spectres d'absorption sont généralement peu impactés par les changements de solvants

- Les spectres d'émission évoluent en fonction de la polarité du solvant. Le maximum d'émission se décale vers les plus grandes longueurs d'ondes avec l'augmentation de la polarité, caractéristique d'un transfert de charges intramoléculaire photoinduit.
- L'unité F n'est pas assez acceptrice pour induire un effet solvatochromique notable.
- **SIA-F**, **SIA-TXO₂** et **SQPTZ-F** ont une variation du moment dipolaire faible ($\Delta\mu < 10$ D), ce qui se traduit par une faible variation des maxima d'émission. Cela est dû à des émissions impliquant uniquement le fragment donneur (transition principale en absorption : HOMO/LUMO+1)
- **SIA-DAF**, **SQPTZ-TXO₂** et **SQPTZ-DAF** ont une forte variation du moment dipolaire ($\Delta\mu > 20$ D), et par conséquent de forte variation de leurs maxima d'émission suivant les solvants à cause d'un fort transfert de charges photoinduit.
- Les solvants intermédiaires de la gamme ne respectent pas forcément l'ordre pour les maxima d'émission. Notamment le THF qui pose régulièrement des problèmes a été écarté pour d'autres études solvatochromiques.

5) Etude des propriétés électrochimiques

Puisque l'on a des groupements donneurs et accepteurs différents incorporés au sein de molécules, l'électrochimie est l'analyse la plus performante pour l'estimation des niveaux HOMO et LUMO. Surtout pour les composés basés sur l'unité QPTZ où la spectroscopie optique s'est révélée insuffisante car la transition HOMO/LUMO n'est pas visible. Aucune fluorescence n'a été observé dans les conditions standards, impossible donc de déterminer le niveau S₁. De plus, la spectroscopie d'absorption a montré la formation de conformères, le gap optique mesuré ne permet donc pas de déterminer la transition HOMO/LUMO. L'électrochimie est le seul outil qui va permettre de déterminer précisément les niveaux des orbitales frontières HOMO et LUMO. On peut étudier en oxydation le caractère des différents groupements donneurs qui sont donc répartis dans trois groupes :

- Les composés basés sur l'unité IA présentent une vague d'oxydation partiellement réversible (Figure 29), avec un maximum à 1,20 V, 1,33 V et 1,35 V pour **SIA-F**, **SIA-TXO₂** et **SIA-DAF** respectivement. Le potentiel de seuil de la vague d'oxydation pour ces composés est mesuré à 1,13 V, 1,23 V et 1,16 V donnant un niveau HOMO à -5,53 eV, -5,63 eV et -5,56 eV pour **SIA-F**, **SIA-TXO₂** et **SIA-DAF** respectivement. Comme attendu, l'unité IA possède un bon potentiel en tant que groupement donneur.

- Les composés basés sur l'unité PhCz présentent trois vagues d'oxydation partiellement réversibles (Figure 29), avec un maximum à 1,21 V pour **4-PhCz-SBF** et 1,27 V pour **4-PhCz-SFTXO₂**, pour la première vague d'oxydation. Le potentiel de seuil pour la première vague d'oxydation donne 1,12 V pour **4-PhCz-SBF** et 1,20 V pour **4-PhCz-SFTXO₂**, ce qui donne un niveau HOMO évalué à -5,52 eV et -5,60 eV respectivement. Ainsi, l'unité IA et l'unité PhCz étant chimiquement très proches, possèdent les mêmes niveaux HOMO.
- Les composés basés sur l'unité QPTZ présentent deux vagues d'oxydation (Figure 29), la première étant légèrement réversible, la seconde étant irréversible. Le maximum de la première vague d'oxydation est situé à 1,05 V pour **SQPTZ-F**, 0,97 V pour **SQPTZ-TXO₂**, 0,97 V pour **SQPTZ-DAF**. Les potentiels de seuils de la première vague d'oxydation sont alors de 0,77 V pour **SQPTZ-F**, 0,87 V pour **SQPTZ-TXO₂**, et de 0,75 V pour **SQPTZ-DAF**, donnant un niveau HOMO calculé de -5,17 eV, -5,27 eV et -5,15 eV respectivement. Le remplacement du fragment carbazole au sein de l'unité IA par le fragment phénothiazine a un effet bénéfique net sur le niveau de la HOMO. On observe une augmentation de 0,4 eV du niveau de la HOMO grâce à la phénothiazine, ce qui confirme l'augmentation de l'effet donneur grâce à l'ajout de l'hétéroatome de soufre.

Concernant les groupements accepteurs, là encore nous pouvons les séparer en trois catégories pour mieux étudier leurs effets en réduction :

- Les composés basés sur l'unité F (Figure 29) : **SIA-F** ne présente pas de vague de réduction, on peut cependant mesurer un potentiel de seuil de réduction situé à -2,52 V, donnant un niveau LUMO de -1,88 V. Concernant la molécule **4-PhCz-SBF**, aucune vague de réduction n'est observée. On peut toutefois mesurer un potentiel de seuil de réduction situé à -2,48 V, donnant un niveau LUMO de -1,92 eV. De même pour **SQPTZ-F** aucune vague de réduction n'est observée, le potentiel seuil de réduction est mesuré à -2,44 V donnant un niveau de LUMO de -1,96 eV.

- Les composés basés sur l'unité TXO₂ ne présentent pas de vague de réduction observable (Figure 29), on peut cependant déterminer le potentiel de seuil de réduction pour ses composés. On mesure alors le potentiel de seuil de réduction qui est de -2,21 V pour **SIA-TXO₂**, -2,28 V pour **SQPTZ-TXO₂**, et de -2,35 V pour **4-PhCz-SFTXO₂**. Le niveau LUMO calculé est de -2,19 eV pour **SIA-TXO₂**, -2,12 eV pour **SQPTZ-TXO₂** et -2,05 eV pour **4-PhCz-SFTXO₂**. La détermination des niveaux LUMO montre bien l'effet accepteur modéré de l'unité TXO₂, avec comme référence l'effet accepteur de l'unité F.
- Les composés basés sur l'unité DAF (Figure 29) présentent une vague de réduction avec un maximum à -2,53 V pour **SIA-DAF** et -2,72 V pour **SQPTZ-DAF**. Le potentiel de seuil de la vague de réduction est alors de -2,13 V pour **SIA-DAF** et de -2,38 V pour **SQPTZ-DAF**, donnant un niveau LUMO calculé de -2,27 eV et -2,02 eV respectivement. On remarque d'une manière générale que l'unité QPTZ enrichit fortement le groupement accepteur en électrons, réduisant l'effet introduit par une unité fortement accepteur telle que l'unité DAF.

La Figure 28 permet de bien illustrer l'étude électrochimique et met en lumière que les niveaux énergétiques HOMO et LUMO sont fixés par les fragments donneur et accepteur respectivement. Le plus petit gap électrochimique est ainsi observé pour le meilleur groupement donneur (QPTZ) et le meilleur groupement accepteur (DAF) avec la molécule **SQPTZ-DAF** (3,13 eV). Au contraire avec le plus faible donneur (IA) et accepteur (F) dans **SIA-F**, le gap augmente à 3,65 eV.

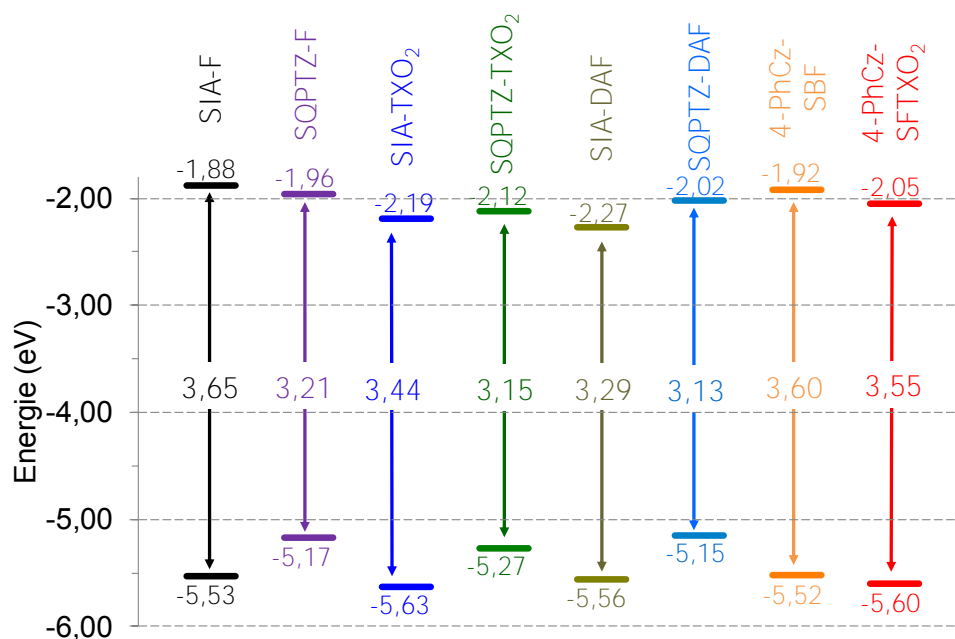


Figure 28 : Représentation des niveaux d'énergie HOMO/LUMO, déterminés à partir de l'étude électrochimique

Cette étude électrochimique a montré que les groupements donneurs influaient bien sur les propriétés d'oxydation et donc le niveau de la HOMO, de même que les groupements accepteurs influaient sur les propriétés de réduction et donc le niveau de la LUMO. Comme cela a été montré *via* les calculs théoriques de DFT. L'architecture *D-Spiro-A* est donc parfaite pour moduler et contrôler les niveaux HOMO et LUMO, tout en maintenant un haut état triplet *via* la rupture de conjugaison par le pont spiro.

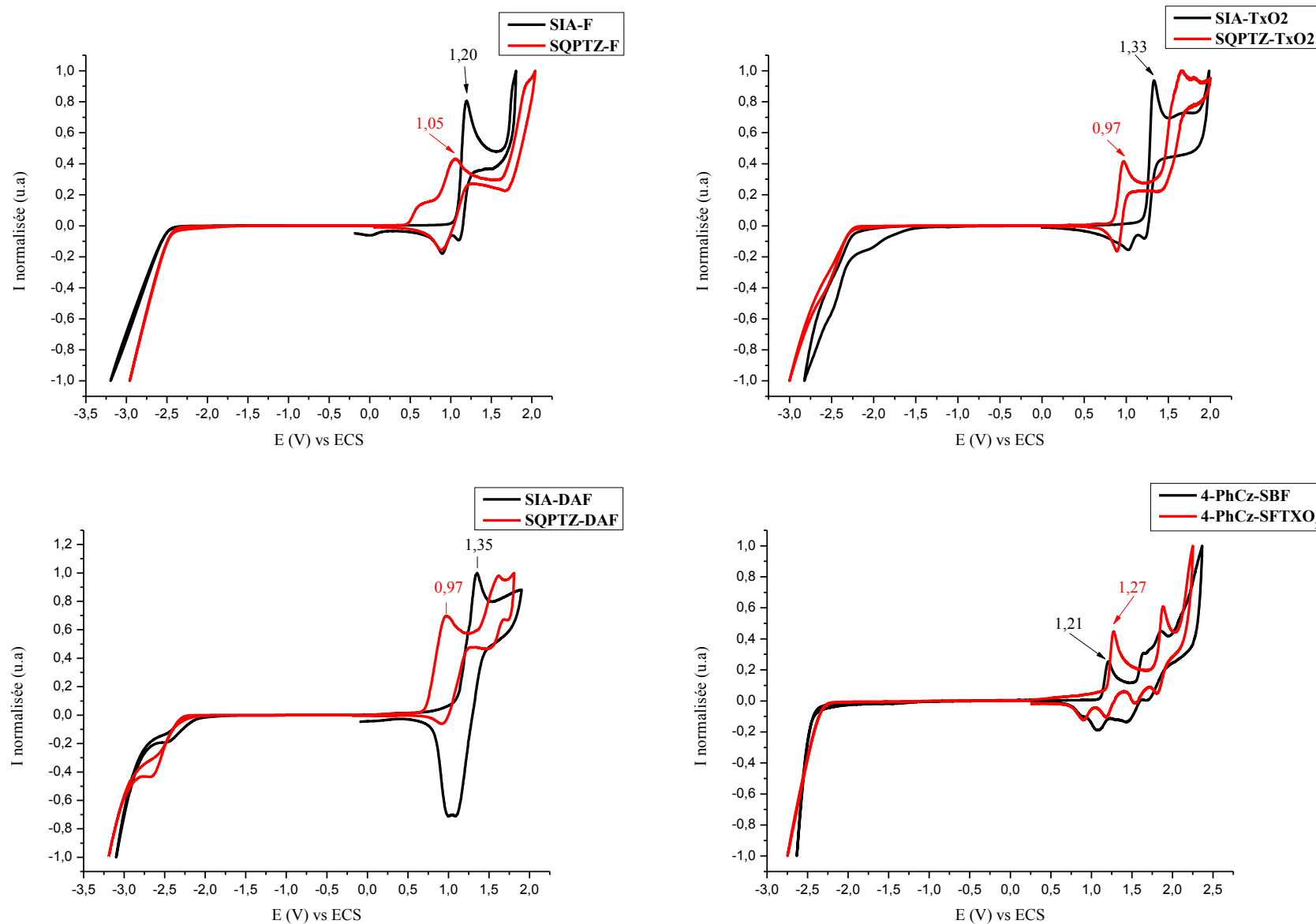


Figure 29 : Voltamogrammes de réduction et d'oxydation dans le CH_2Cl_2 (Bu_4NPF_6 0,2 M), des composés ($5 \cdot 10^{-3}\text{M}$), électrode de travail: disque de platine de 1mm de diamètre, vitesse de balayage à 100 mV/s

Tableau 12 : Résumé des propriétés électrochimiques des composés D-Spiro-A

	E _{onset} ox (V)	HOMO (eV)	E _{onset} réd (V)	LUMO (eV)	Gap _{Elec} (eV)	Gap _{opt} (eV)
SIA-F	1,13	-5,53	-2,52	-1,88	3,65	3,42
SQPTZ-F	0,77	-5,17	-2,44	-1,96	3,21	3,40
SIA-TXO₂	1,23	-5,63	-2,21	-2,19	3,44	3,43
SQPTZ-TXO₂	0,87	-5,27	-2,28	-2,12	3,15	3,46
SIA-DAF	1,16	-5,56	-2,13	-2,27	3,29	3,42
SQPTZ-DAF	0,75	-5,15	-2,38	-2,02	3,13	3,39
4-PhCz-SBF	1,12	-5,52	-2,48	-1,92	3,60	3,58
4-PhCz-SFTXO₂	1,20	-5,60	-2,35	-2,05	3,55	3,58

6) Analyses thermiques

L'introduction d'hétéroatomes et de nouveaux groupements peut sensiblement modifier les propriétés thermiques comparées aux molécules étudiées précédemment, c'est pourquoi nous avons étudié la stabilité thermique de nos matériaux.

La perte de masse totale lors de l'analyse thermogravimétrique (ATG) nous indique que la plupart des molécules ne se décomposent pas mais se subliment lors de la mesure, exceptée **SQPTZ-DAF** qui présente une perte de masse avant sa T_d (Figure 30). Le cas de **SQPTZ-DAF** peut probablement s'expliquer par les conditions rudes dans lesquelles il a été synthétisé, on peut observer que le premier palier de perte de masse commence proche de 150°C et finit à 190 °C. Cette perte de masse d'environ 13 % est difficilement interprétable en l'état. Elle peut correspondre au départ d'une molécule de C₂S, qui résulterait de la dégradation de l'unité phénothiazine lors de la rude étape de cyclisation et coïnciderait avec les observations expérimentales faites lors de la synthèse et la décomposition du diazafluorénol menant à **SQPTZ-DAF**. Elle peut également correspondre au départ d'une molécule de SO₂, qui résulterait de l'oxydation en milieu acide de la phénothiazine^{32,33} et sa dégradation à forte température.

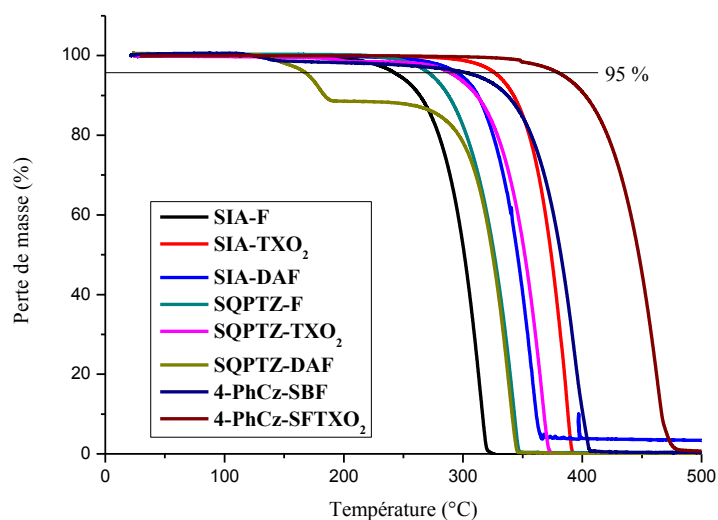


Figure 30 : Thermogrammes ATG des composés

Pour les autres composés, on peut diviser les températures de décomposition en trois zones distinctes :

- Une zone basse avec la $T_d < 283$ °C, on y trouve **SIA-F** et **SQPTZ-F** avec des T_d respectives de 246 °C et 274 °C. L'unité F semble moins stable thermiquement que les autres, mais les molécules restent tout de même plus stable que le SBF (T_d : 231 °C)
- Une zone intermédiaire entre 283 et 315 °C, comprenant **SIA-DAF**, **SQPTZ-TXO₂** et **4-PhCz-SBF** avec des T_d respectives de 298 °C, 293 °C et 311 °C.
- Une zone haute avec $T_d > 315$ °C avec **SIA-TXO₂** et **4-PhCz-SFTXO₂** avec respectivement une impressionnante T_d de 329 °C et 384 °C confirmant la très bonne stabilité thermique de l'unité TXO₂.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) montre que seulement trois composés possèdent des transitions vitreuses. Ainsi, **SIA-F** a une T_g située à 94 °C, de même que **4-PhCz-SBF** et **4-PhCz-SFTXO₂** qui ont une transition vitreuse à 125 °C et 157 °C, respectivement. Ces transitions sont largement plus élevées que la température maximale que peut atteindre une OLED en fonctionnement qui est de 86 °C.^{34,35} De plus aucune autre transition problématique du type transition cristalline n'est observée pour tous ces composés (Figure 31).

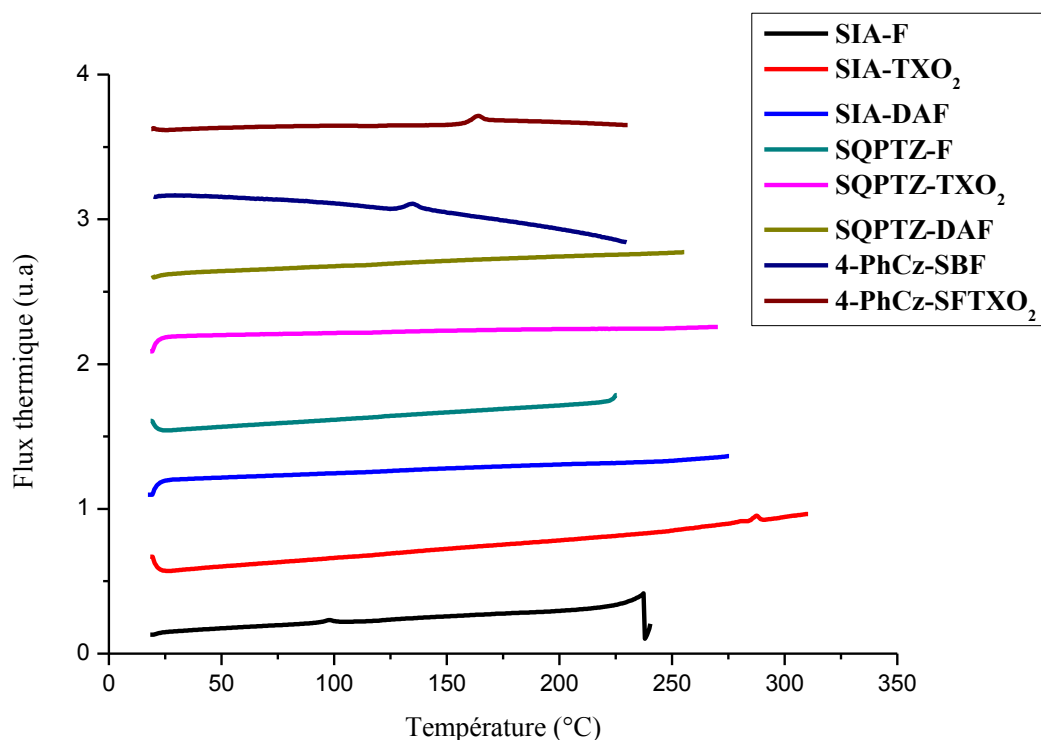


Figure 31 : Thermogrammes DSC des composés

Par conséquent, ces nouveaux matériaux sont parfaitement adaptés aux conditions thermiques d'une OLED en fonctionnement, et peuvent résister à ces conditions.

IV) Application en tant que couche actives en OLED et/ou PhOLED

Comme dans le chapitre 2, une fois toutes les caractérisations effectuées nous avons intégré les molécules au sein de dispositifs fluorescents (OLED) ou phosphorescents (PhOLED). En utilisant toujours les dopants Ir(ppy)₃ pour les diodes vertes, et FIrpic pour les diodes bleues. Par manque de temps, seules les molécules **SIA-DAF** et **SIA-TXO₂** ont pu être utilisées en OLED. Les dispositifs à base de **SIA-DAF** et **SIA-TXO₂** ont été réalisés par moi-même lors d'un séjour à l'école Polytechnique au LPICM. Les autres molécules seront étudiées ultérieurement.

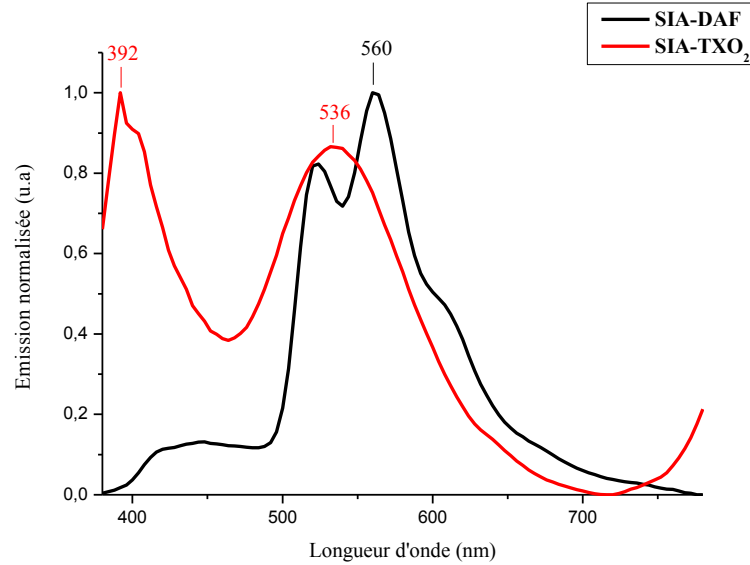


Figure 32 : Spectres d'EL des dispositifs à base du **SIA-DAF** et **SIA-TXO₂** à $J = 15 \text{ mA/cm}^2$

Les spectres d'EL des diodes non dopées pour **SIA-DAF** et **SIA-TXO₂** sont présentés dans la Figure 32. Pour **SIA-TXO₂**, on observe l'émission caractéristique du TCTA à 392 nm, et également une seconde émission à 536 nm qui doit provenir du **SIA-TXO₂**. En effet, le gap du **SIA-TXO₂** (3,44 eV) est légèrement supérieur à celui du TCTA (3,42 eV). En revanche, le gap du **SIA-DAF** (3,29 eV) est inférieur à celui du TCTA (3,42 eV), on n'observe donc pas de transfert de charges de la matrice vers le TCTA et on observe uniquement l'émission du **SIA-DAF** à 560 nm. On peut également relier le gap des deux matrices à la tension de seuil des dispositifs (V_{on}) (Tableau 13), **SIA-DAF** qui a le gap le plus faible (3,29 eV) possède le V_{on} le plus faible (3,4 V); c'est tout l'inverse avec **SIA-TXO₂** (3,44 eV) qui possède un V_{on} plus élevé (4,2 V). Grâce à l'introduction d'un fort groupement attracteur le gap est réduit ce qui permet de diminuer la tension de seuil et faciliter l'injection des charges dans l'EML. Les performances des dispositifs non dopés restent faibles du fait du faible rendement quantique de fluorescence ($\sim 30 \%$), mais également car il ne s'agit pas des performances de la matrice seule. En effet, le spectre d'EL de **SIA-TXO₂** montre l'émission du TCTA et du **SIA-TXO₂**, tandis que le spectre d'EL de **SIA-DAF** montre l'émission unique de **SIA-DAF**.

Tableau 13 : Grandeurs caractéristiques des dispositifs non dopés

EML	V_{on} (V)	CE (cd/A)		PE (lm/W)		EQE (%)		L_{max} (cd/m ²) (J)
	L = 1	J = 1	J = 10	J = 1	J = 10	J = 1	J = 10	
SIA-DAF	3,4	2,1	2,0	1,6	1,1	0,8	0,7	1458 (120)
SIA-TXO₂	4,3	2,9	2,8	1,6	1,2	1,5	1,2	653 (100)

Pour les dispositifs dopés avec l'Ir(ppy)₃, on observe une EL verte caractéristique du dopant et aucune autre émission (Figure 33). Quelle que soit la matrice l'augmentation du taux de dopage de 10 à 20 % provoque une baisse des performances, à cause des phénomènes d'annihilation triplet-triplet qui apparaissent à des taux de dopage élevés (Tableau 14).

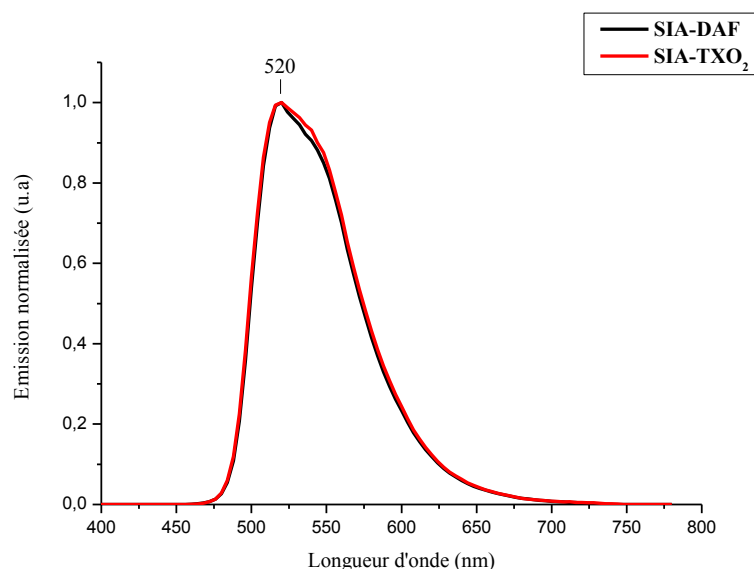


Figure 33 : Spectres d'EL des dispositifs dopés Ir(ppy)₃ (10%) à base du **SIA-DAF** et **SIA-TXO₂** à J = 15 mA/cm²

Les performances des diodes utilisant **SIA-DAF** (EQE_{10%} : 12,9 %) et **SIA-TXO₂** (EQE_{10%} : 16,2 %) sont similaires aux performances des diodes utilisant les matrices du chapitre 2. Il est étonnant que les performances soient les plus élevées avec **SIA-TXO₂**, qui possède un plus faible groupement accepteur que **SIA-DAF**. Cette observation avait déjà été faite dans la thèse de Maxime Romain avec les composés **SPA-TXO₂** (EQE_{10%} : 14,8%) et **SPA-DAF** (EQE_{10%} : 12,3%). Le groupement TXO₂ semble donc être un fragment très prometteur qui conduit à des hautes performances avec le dopant Ir(ppy)₃. Nos deux molécules sont donc bien adaptées à une utilisation comme matrice avec l'Ir(ppy)₃.

La diode basée sur **SIA-TXO₂** dopée avec l'Ir(ppy)₃ à 10% est la plus performante de ces travaux. Elle émet à partir de 3,0 V et atteint presque 40000 cd/m² à 190 mA/cm², et 16,2% de l'énergie injectée est convertie photon à 10 mA/cm². Les performances sont donc légèrement supérieures aux matrices utilisées dans le chapitre 2.

Tableau 14 : Grandeurs caractéristiques des dispositifs dopés Ir(ppy)₃

EML	V _{on} (V)	CE (cd/A)		PE (lm/W)		EQE (%)		Lmax (cd/m ²) (J)
	L = 1	J = 1	J=10	J = 1	J=10	J = 1	J = 10	
SIA-DAF 10%	3,0	53,8	47,9	34,7	23,4	15,7	12,9	28190 (160)
SIA-TXO₂ 10%	3,3	63,8	59,5	38,7	28,1	19,0	16,2	39700 (190)
SIA-TXO₂ 20%	3,5	52,1	51,7	31,6	24,1	16,4	14,5	35240 (180)

Les diodes basées sur le FIpic ont montré des performances variables suivant la matrice utilisée. Avec **SIA-TXO₂**, le comportement est classique : une émission bleu ciel du dopant, des performances qui croissent avec l'augmentation du taux de dopage et des performances moins importantes que celles des dispositifs dopés avec l'Ir(ppy)₃ (Tableau 15). En revanche, le comportement de **SIA-DAF** est très différent ; avec l'augmentation de la densité de courant, on observe une modification de l'allure du spectre d'EL et du maximum d'émission (Figure 34). On passe ainsi d'un spectre d'EL bleu ciel classique du FIpic,³¹ vers une luminescence blanche pour finir vers une couleur jaune avec la disparition de l'émission du FIpic. Cela montre un phénomène de dégradation de **SIA-DAF**, ce phénomène n'étant pas observé avec les autres matrices précédemment étudiées, ni avec **SIA-TXO₂**. Puisque **SIA-DAF** ne semble pas adapté à une utilisation avec le FIpic, un seul taux de dopage a été effectué ; nous n'avons pour l'instant trouvé aucune explication pour justifier la dégradation rapide des performances des diodes à base de **SIA-DAF**.

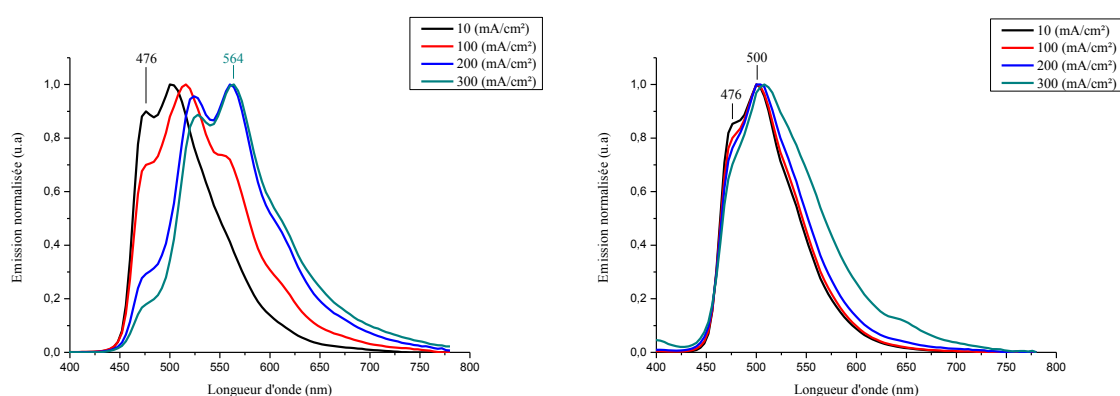


Figure 34 : Evolution des spectres d'EL de **SIA-DAF** (gauche) et **SIA-TXO₂** (droite) en fonction de la densité de courant

Au niveau des performances, on peut tirer les mêmes conclusions que celles faites pour les diodes basées sur l'Ir(ppy)₃ : **SIA-TXO₂** (EQE_{10%} : 9,4%) est plus performant que **SIA-DAF** (EQE_{10%} : 6,0%). Comme avec le dopant Ir(ppy)₃, c'est la diode utilisant **SIA-TXO₂** comme matrice qui conduit aux meilleures performances. Avec un dopage au FIpic de

20%, on obtient des performances de 9200 cd/m² pour 90 mA/cm², et 9,9% des charges injectées sont converties en photons émis hors de la diode à 10 mA/cm².

Tableau 15 : Grandeurs caractéristiques des dispositifs dopés Firpic

EML	V _{on} (V)	CE (cd/A)		PE (lm/W)		EQE (%)		L _{max} (cd/m ²) (J)
	L = 1	J = 1	J = 10	J = 1	J = 10	J = 1	J = 10	
SIA-DAF 10%	3,1	15,5	15,8	11,2	8,7	6,7	6,0	4328 (80)
SIA-TXO₂ 10%	3,6	23,5	24,7	14,3	11,4	11,1	9,4	8733 (100)
SIA-TXO₂ 20%	3,6	28,4	27,0	16,6	11,9	12,3	9,9	9255 (90)

En comparant les performances obtenues avec nos molécules *D-Spiro-A* déjà synthétisées et utilisées par notre équipe sur notre dispositif, on se rend compte d'un plafonnement des performances avec le Firpic. En effet, **SIA-TXO₂** atteint un EQE maximal de 9,9%, **SPA-TXO₂** et **SPA-DAF**, ont un EQE de 10,6% et 10,2%. Ces molécules sont assez différentes chimiquement, et on retrouve pourtant sensiblement les mêmes performances. Ce qui tend à confirmer notre hypothèse sur le fait que la structure de notre dispositif n'est pas adaptée pour des dopants à haut E_T. En effet, lorsque l'on regarde les couches adjacentes à la couche émissive dans le dispositif A, on peut voir que le niveau de l'état triplet du TPBi est de 2,70 eV. Très proche finalement du niveau l'état triplet du Firpic (2,64 eV), mais assez éloigné de celui de l'Ir(ppy)₃ (2,40 eV). Ainsi, le TPBi et le Firpic ayant des états triplets assez proches, il peut se produire des phénomènes d'annihilation triplet-triplet et des transferts d'énergies entre les deux couches.

Cet effet sera encore plus prononcé si on utilise une matrice qui possède un état triplet assez bas mais supérieur à celui du Firpic (comme les dérivés SQPTZ avec un E_T à 2,70 eV). On pourra alors avoir de l'annihilation entre le Firpic, le TPBi et la matrice, diminuant encore plus les performances (Figure 35).

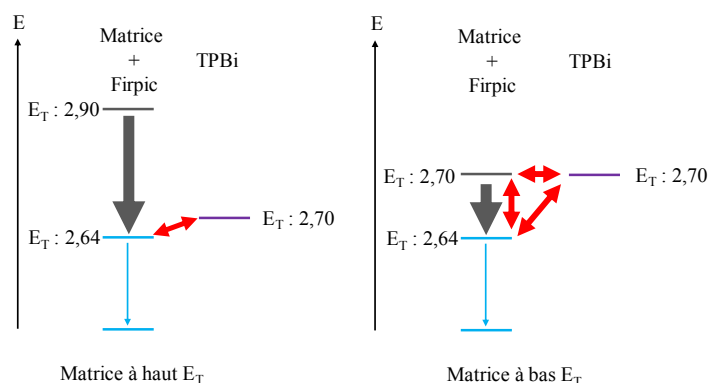


Figure 35 : Illustration des chemins de désactivation liés aux transferts d'énergies dans le dispositif (en rouge : annihilation T₁-T₁)

Il est alors essentiel pour l'incorporation des matrices basées sur l'unité QPTZ, qui ont un E_T de 2,70 eV, de modifier la structure du dispositif. L'important, comme montré ce dessus, est de remplacer la couche de TPBi qui possède un E_T trop bas pour les PhOLEDs bleues. Nous avons parcouru la littérature afin de trouver une couche pouvant substituer le TPBi. Le TmPyPB, en l'occurrence l'isomère Tm3PyPB, nous est apparu comme le candidat idéal. Il possède un haut état triplet (2,80 eV) et son niveau de la LUMO est situé exactement au même niveau que celui du TPBi (-2,7 eV). Par contre la HOMO est encore plus basse pour TmPyPB (-6,7 eV) que celle du TPBi (-6,3 eV), cela renforcera également le caractère bloqueur de trou avec cette nouvelle couche.

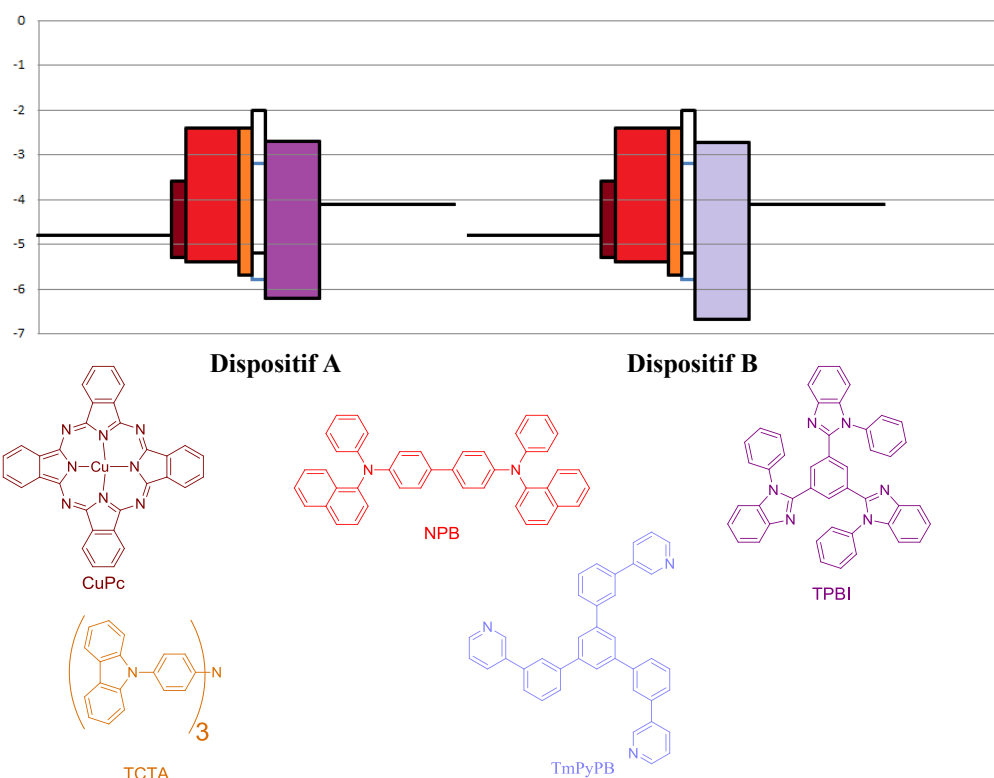


Figure 36 : Structure des dispositifs A et B

Avec cette nouvelle structure pour le dispositif B, on confinerait mieux les excitons triplets au sein de la couche émissive avec des molécules à bas états triplets (Figure 36). Nous espérons ainsi augmenter sensiblement les performances de nos dispositifs, l'étude des performances de diodes à base de cette nouvelle architecture est en cours de réalisation à l'Ecole Polytechnique.

V) Bibliographie

1. Jeon, Y. P.; Kim, K. S.; Lee, K. K.; Moon, I. K.; Choo, D. C.; Lee, J. Y.; Kim, T. W., *J. Mater. Chem. C* **2015**.
2. Xie, Y.-M.; Cui, L.-S.; Liu, Y.; Zu, F.-S.; Li, Q.; Jiang, Z.-Q.; Liao, L.-S., *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3 (20), 5347-5353.
3. Kim, G. H.; Lampande, R.; Kong, J. H.; Lee, J. M.; Kwon, J. H.; Lee, J. K.; Park, J. H., *RSC Advances* **2015**, 5 (40), 31282-31291.
4. Na, Y.-J.; Song, W.; Lee, J. Y.; Hwang, S.-H., *Org. Electron.* **2015**, 22 (0), 92-97.
5. Yang, J. W.; Lee, J. Y., *Org. Electron.* **2015**, 22 (0), 74-80.
6. Zhang, T.; Wang, R.; Wang, L.; Wang, Q.; Li, J., *Dyes and Pigments* **2013**, 97 (1), 155-161.
7. Kautny, P.; Wu, Z.; Stöger, B.; Tissot, A.; Horkel, E.; Chen, J.; Ma, D.; Hagemann, H.; Fröhlich, J.; Lumpi, D., *Org. Electron.* **2015**, 17 (0), 216-228.
8. Seo, J.-A.; Gong, M. S.; Lee, J. Y., *Org. Electron.* **2014**, 15 (8), 1843-1848.
9. Kim, M.; Lee, J. Y., *Synth. Met.* **2015**, 199 (0), 105-109.
10. Dong, S.-C.; Liu, Y.; Li, Q.; Cui, L.-S.; Chen, H.; Jiang, Z.-Q.; Liao, L.-S., *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1 (40), 6575-6584.

11. Batra, A.; Kladnik, G.; Vázquez, H.; Meisner, J. S.; Floreano, L.; Nuckolls, C.; Cvetko, D.; Morgante, A.; Venkataraman, L., *Nat Commun* **2012**, *3*, 1086.
12. Romain, M.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Shirinskaya, A.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Poriol, C., *Chem. Commun.* **2015**, *51* (7), 1313-1315.
13. Chi-Jen, L.; Heh-Lung, H.; Mei-Rung, T.; Cheng, C.-H., *Display Technology, Journal of* **2009**, *5* (6), 236-240.
14. Fan, C.; Chen, Y.; Liu, Z.; Jiang, Z.; Zhong, C.; Ma, D.; Qin, J.; Yang, C., *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (3), 463-469.
15. Jiang, Z.; Xu, X.; Zhang, Z.; Yang, C.; Liu, Z.; Tao, Y.; Qin, J.; Ma, D., *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (41), 7661-7665.
16. Jiang, Z.; Liu, Z.; Yang, C.; Zhong, C.; Qin, J.; Yu, G.; Liu, Y., *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (24), 3987-3995.
17. Jeon, S. O.; Lee, J. Y., *Tetrahedron* **2010**, *66* (36), 7295-7301.
18. Shih, P.-I.; Chiang, C.-L.; Dixit, A. K.; Chen, C.-K.; Yuan, M.-C.; Lee, R.-Y.; Chen, C.-T.; Diau, E. W.-G.; Shu, C.-F., *Org. Lett.* **2006**, *8* (13), 2799-2802.
19. Seo, J.-A.; Jeon, S. K.; Gong, M. S.; Lee, J. Y.; Noh, C. H.; Kim, S. H., *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (18), 4640-4645.
20. Choi, S.-W.; Lee, J. Y.; Hwang, S.-H., *Org. Electron.* **2014**, *15* (7), 1413-1421.
21. Zheng, C.-J.; Ye, J.; Lo, M.-F.; Fung, M.-K.; Ou, X.-M.; Zhang, X.-H.; Lee, C.-S., *Chemistry of Materials* **2012**, *24* (4), 643-650.
22. Chen, H.-F.; Wang, T.-C.; Hung, W.-Y.; Chiu, H.-C.; Yun, C.; Wong, K.-T., *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (19), 9658-9664.
23. Plater, M. J.; Kemp, S.; Lattmann, E., *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions I* **2000**, (6), 971-979.
24. Simmons, H. E.; Fukunaga, T., *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89* (20), 5208-5215.
25. King, S. M.; Hintschich, S. I.; Dai, D.; Rothe, C.; Monkman, A. P., *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (50), 18759-18764.
26. Bondi, A., *J. Phys. Chem.* **1964**, *68* (3), 441-451.
27. Park, M. S.; Lee, J. Y., *Thin Solid Films* **2013**, *548* (0), 603-607.
28. Jiang, H.; Sun, J., *New J. Chem.* **2013**, *37* (10), 3161-3165.
29. Seo, J.-A.; Gong, M. S.; Lee, J. Y., *Org. Electron.* **2014**, *15* (12), 3773-3779.
30. Birks, J. B., *Rep. Prog. Phys.* **1975**, *38* (8), 903.
31. Adachi, C.; Kwong, R. C.; Djurovich, P.; Adamovich, V.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R., *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79* (13), 2082-2084.
32. Blankert, B.; Hayen, H.; van Leeuwen, S. M.; Karst, U.; Bodoki, E.; Lotrean, S.; Sandulescu, R.; Diez, N. M.; Dominguez, O.; Arcos, J.; Kauffmann, J. M., *Electroanalysis* **2005**, *17* (17), 1501-1510.
33. Wiśniewska, J.; Rzeźnicki, P.; Topolski, A., *Transition Met Chem* **2011**, *36* (7), 767-774.
34. Zhou, X.; He, J.; Liao, L. S.; Lu, M.; Ding, X. M.; Hou, X. Y.; Zhang, X. M.; He, X. Q.; Lee, S. T., *Adv. Mater.* **2000**, *12* (4), 265-269.
35. Yusoff, A. R. B. M.; da Silva, W. J.; Serbena, J. P. M.; Meruvia, M. S.; Hümmelgen, I. A., *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94* (25), 253305.

Chapitre 5

Composé D-*Spiro*-A à base de SBF

I) Introduction.....	265
II) Synthèses du 2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂ et SBF-4-POPh₂.....	266
III) Etude des propriétés.....	268
1) Structure cristallographique.....	268
2) Spectroscopie optique.....	269
3) Solvatochromisme	273
4) Etude des propriétés électrochimiques	275
5) Analyses thermiques.....	277
IV) Application comme couche active d'OLED et/ou PhOLED.....	279
1) OLEDs multicouches.....	280
2) OLEDs monocouche.....	283
V) Bibliographie.....	285

I) Introduction

Dans le chapitre 2 nous avons montré le fort potentiel des dérivés du **9,9'-SBF** substitués en position 4, grâce à la bonne rupture de conjugaison entre le cœur SBF et son substituant. Toutefois, les matrices étudiées étaient substituées soit par un groupement accepteur (pyridine,¹ pyrimidine²) soit par un groupement donneur (phénylcarbazole, triméthoxyphényl) ou par un phényle, ce qui n'a pas permis d'améliorer grandement les performances des PhOLEDs par rapport à une PhOLED utilisant le **9,9'-SBF** comme couche active.³ Dans le chapitre 4, nous avons ensuite démontré l'intérêt des matrices bipolaires pour améliorer les performances des diodes. Dans ce cas, deux systèmes π , donneur et accepteur étaient connectés via un pont *spiro*, ce qui permet d'ajuster les niveaux des orbitales frontières et donc de faciliter l'injection des charges. L'utilisation d'un matériau hôte d'architecture *D-spiro-A* a permis d'augmenter les performances de diodes à dopant phosphorescent vert et/ou bleu.

Ce dernier chapitre porte cette fois sur la réunion des deux concepts : une molécule *D-Spiro-A* avec un corps SBF pour les propriétés thermiques et pour la séparation des charges et différentes substitutions sur chaque unité fluorène pour apporter les caractères donneur et/ou accepteur. Les groupements D/A ont été choisis dans les groupements les plus communs et les plus efficaces de la littérature, c'est-à-dire le carbazole pour le groupement donneur, et l'oxyde de phosphine pour le groupement accepteur. La molécule cible a été le **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** dont la structure est le fruit de la fusion de deux molécules déjà décrites dans la littérature : le **Spiro2-CBP**⁴ et le **SBF-4-POPh₂** (SPPO11) (Figure 1).⁵ Nous comparerons donc dans ce chapitre les propriétés et les applications du **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂**, à celles des deux molécules déjà existantes. Pour les besoins de ce chapitre, le **Spiro-2-CBP** (disponible commercialement) et le **SBF-4-POPh₂** (synthétisé selon la procédure existante) ont été étudiés dans les mêmes conditions que **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂**.

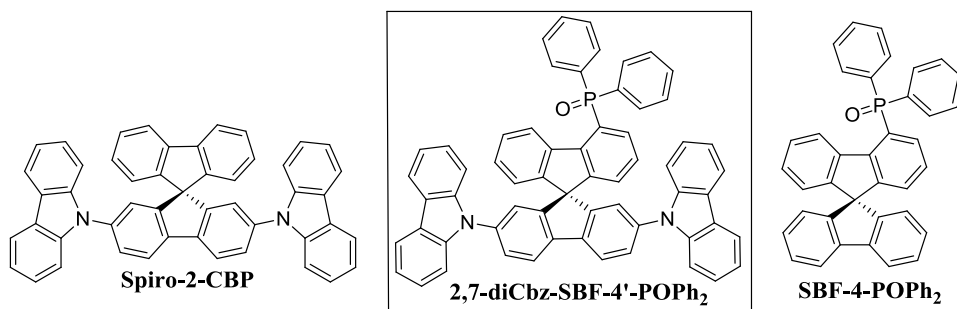
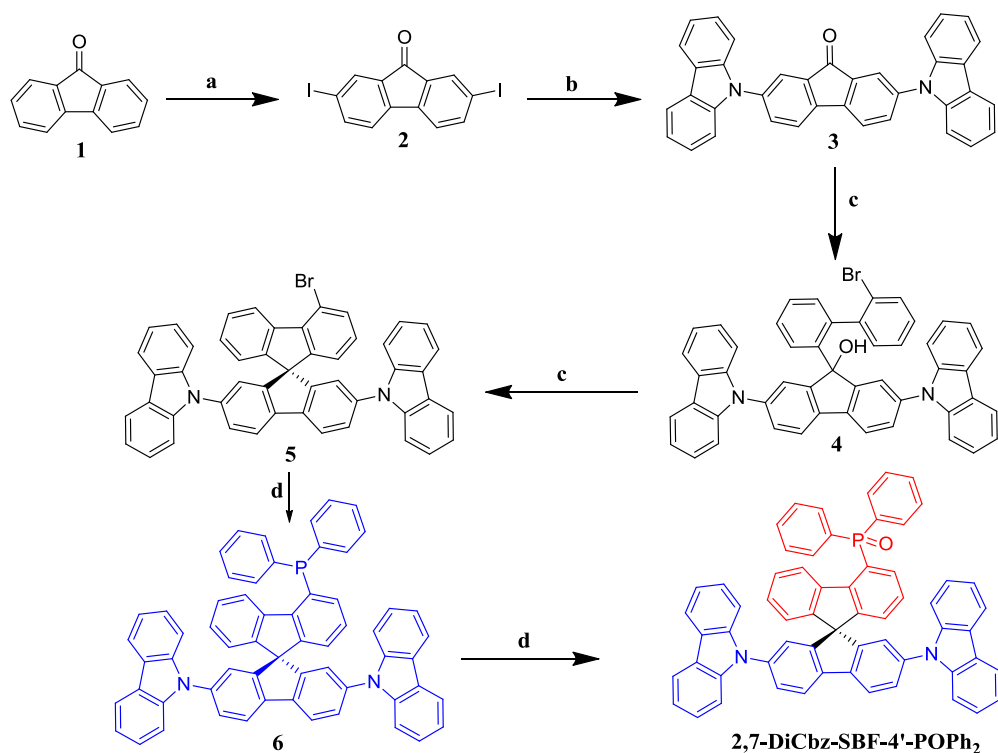


Figure 1 : Molécule cible **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** et les deux molécules modèles issues de la littérature

II) Synthèses du 2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂ et SBF-4-POPh₂

Nous avons utilisé la même approche que celle utilisée pour la synthèse des plateformes 4-bromo-SBF et 4-bromo-SFTXO₂ : on fait réagir le monolithien du 2,2'-dibromo-biphényle sur la cétone (**3**) correspondante (Schéma 1). Une fois l'alcool (**4**) cyclisé on obtient la plateforme (**5**) possédant un atome de brome en position 4. Dans le chapitre 2, il nous a été impossible d'introduire une unité carbazole sur la position 4 du fluorène, en partie à cause de la faible réactivité de l'atome de brome. C'est pour cela que nous placerons l'oxyde de phosphine sur la position 4. Pour les unités carbazoles, nous avons choisi de les greffer préalablement sur la fluorénone (**2**) directement. Nous étions conscient que la substitution en position 2 et 7 (lien para) allait diminuer le niveau de l'E_T en augmentant la conjugaison. Ainsi, ce dérivé ne serait très probablement pas utilisable avec les dopants phosphorescents bleus mais uniquement avec des dopants verts. Ces travaux représentent le premier exemple d'un dérivé SBF polysubstitué en position 2,7 et 4'.



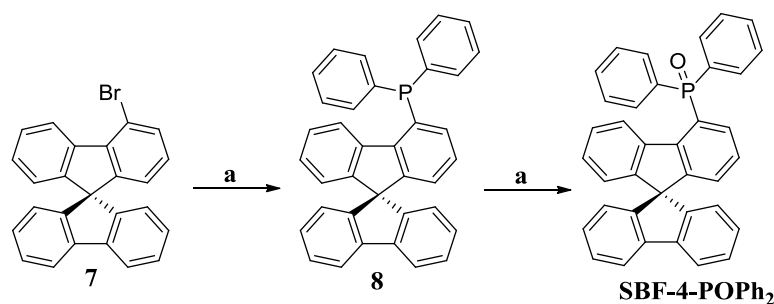
a : AcOH, H₂SO₄, H₂O, I₂, H₅IO₆, 85 °C, 95% ; **b** : Cu₂O, K₃PO₄, carbazole, TMEDA, 130°C, 92 % ; **c** : *n*-Buli, 2,2'-dibromobiphényl, THF, -80°C, puis AcOH, HCl, 100°C, 35% ; **d** : *n*-BuLi, THF, chlorodiphénylphosphine, -80°C, puis CH₂Cl₂, H₂O₂, 82%.

Schéma 1 : Synthèse de 2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂

La fluorénone (**1**) est diiodée à l'aide de la procédure établie par Estrada ⁶, pour former (**2**) avec un très bon rendement de 95 %. Nous avons utilisé la réaction de couplage de

Goldberg ⁷ catalysée au cuivre (I) pour introduire les unités carbazoles sur les positions 2 et 7 de (**2**), la cétone (**3**) est ainsi isolée avec un très bon rendement de 92 %. Un échange halogène-lithium est ensuite réalisé sur le 2,2'-dibromo-biphényle, et cette espèce lithiée est ensuite couplée sur la cétone (**3**), formant le fluorénol (**4**) qui n'a pas été isolé. La substitution électrophile aromatique induisant la cyclisation intramoléculaire et donc la formation du corps SBF a été réalisée dans un mélange d'acides acétique/chlorhydrique, conduisant à (**5**) avec un rendement de 35%. Il n'a cependant pas été possible de purifier parfaitement la molécule (**5**) du fait de la présence dans le milieu réactionnel de **Spiro-2-CBP** (composé **5** non bromé). Ainsi, (**5**) est obtenu avec des impuretés ne gênant pas les étapes suivantes. Pour finir, un échange halogène-lithium est réalisé sur (**5**), ce lithien est ensuite couplé avec la chlorodiphénylphosphine donnant accès à la phosphine (**6**) qui n'a pas été isolée. La dernière étape est l'oxydation de la phosphine (**6**) en son oxyde, qui permet de modifier le caractère donneur de la phosphine en caractère accepteur de l'oxyde de phosphine. On obtient ainsi la molécule **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** avec un rendement de 82 % sur les deux dernières étapes, et le rendement global est de 25 % en quatre étapes.

Nous avons réussi à synthétiser à l'échelle du gramme une molécule bipolaire basée sur un SBF polysubstitué sur les positions 2,7 et 4'. La voie de synthèse développée présente l'intérêt d'être totalement exempte de sel de palladium très coûteux, et d'être relativement courte avec seulement quatre étapes. De plus la synthèse de la fluorénone (**3**) est aisément réalisable à grand échelle, avec une catalyse au cuivre facilement recyclable et plus abordable que les sels de palladium.



a : *n*-BuLi, THF, -78°C, puis Ph₂PCl, puis H₂O₂, CH₂Cl₂, 66%

Schéma 2 : Synthèse du **SBF-4-POPh₂**

La synthèse du composé **SBF-4-POPh₂** a été réalisée suivant la procédure décrite dans la littérature ⁵ (Schéma 2), avec un échange halogène-lithium sur la plateforme **4-Br-SBF** (**7**) ; l'espèce lithiée est ensuite piégée avec la chlorodiphénylphosphine pour former la phosphine

correspondante (**8**). Cette phosphine (**8**) est oxydée à l'aide de peroxyde d'hydrogène pour conduire à **SBF-4-POPh₂** avec un rendement global de 66 %. Le composé **Spiro-2-CBP** est commercial et n'a pas été synthétisé.

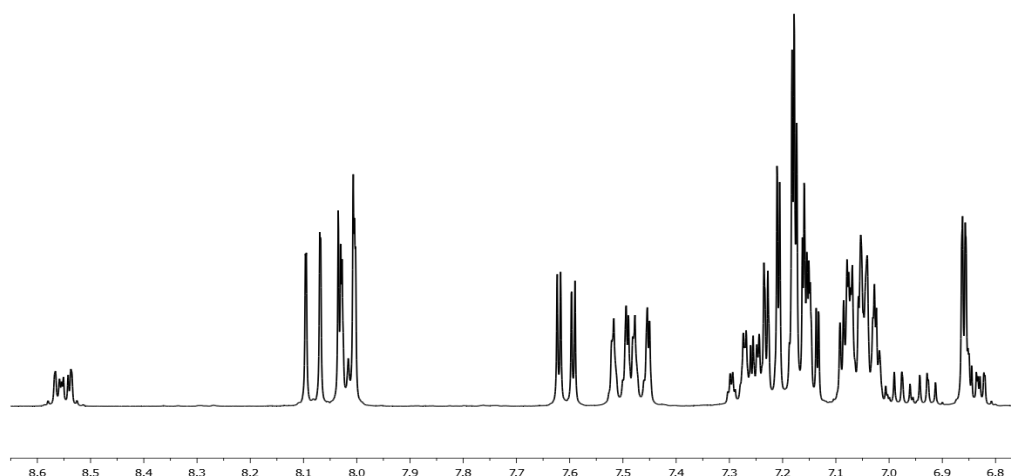


Figure 2 : Spectre RMN-¹H de **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** dans CD₂Cl₂

La RMN-¹H de **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** est difficilement analysable, un nombre important de signaux se superposent du fait de la dissymétrie de la molécule. On remarque tout de même que les signaux s'étalent sur une large gamme allant de 6,8 ppm à 8,6 ppm (1,8 ppm). Cette répartition des signaux provient directement des caractères accepteurs et donneurs des groupements.

III) Etude des propriétés

1) Structure cristallographique

La structure du **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** a été confirmée par diffraction aux rayons X sur monocristal (Figure 3). Le monocristal a été obtenu par croissance à partir d'une solution de dichlorométhane/méthanol par évaporation lente des solvants. De façon classique, les atomes d'hydrogène ont été omis pour la clarté, les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'azote en bleu, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes de phosphore en orange.

2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂ cristallise dans un système monoclinique P2₁/n avec une seule molécule accompagnée d'une molécule de dichlorométhane dans la maille. La présence d'une molécule de dichlorométhane dans la structure empêche d'étudier l'empilement de la molécule.

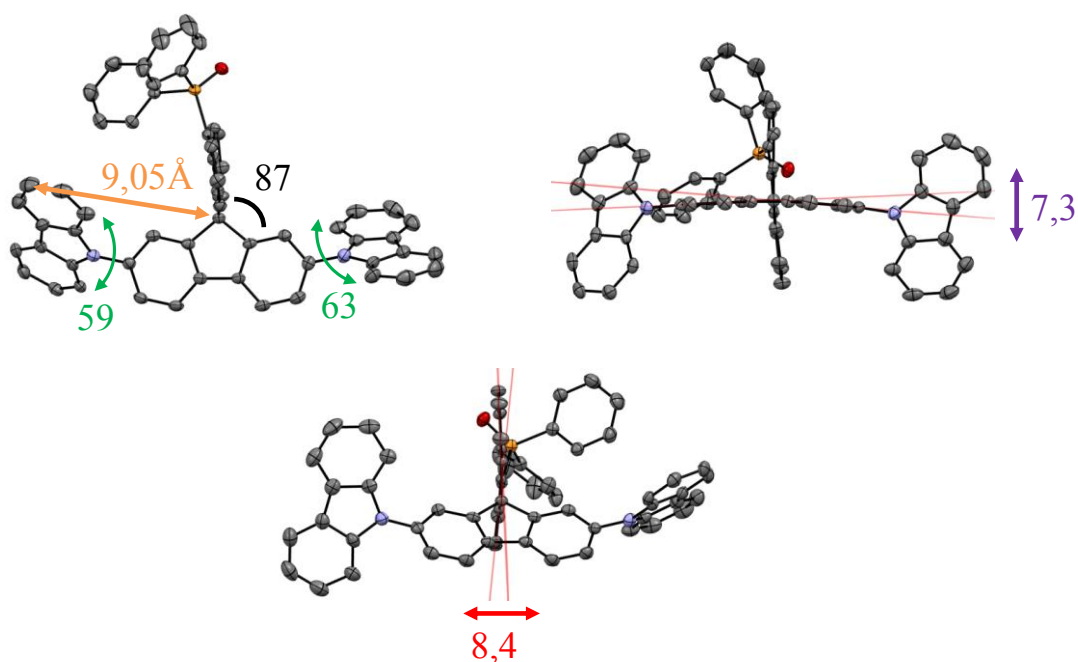


Figure 3 : Structure cristallographique du **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** en ellipsoïde (50% de probabilité)

Tout comme dans le chapitre 2, nous pouvons définir les mêmes grandeurs caractéristiques pour le corps SBF. Ainsi, on observe encore une déformation importante du fluorène substitué en position 4 avec un angle de 8,4 ° entre les deux phényles pontés. La déformation du fluorène substitué en position 2 et 7 est un peu moins forte avec un angle de 7,3 °. L'orthogonalité du corps SBF est encore bien conservée avec un angle entre les deux fluorènes de 87°, ce qui indique une séparation spatiale efficace des unités donneur et accepteur, point capital pour garder un haut niveau d'E_T. Les deux carbazoles présentent un angle de torsion similaire avec respectivement 60 et 63°. Les deux unités carbazoles ne présentent pas de forte déformation avec un angle de 4,0° et 6,1°. La molécule possède un rayon élevé, mesuré entre le carbone *spiro* et l'atome le plus éloigné, de 9,05Å.

2) Spectroscopie optique

Les spectres d'absorption des trois composés ont été enregistré dans le cyclohexane. Le spectre du **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** peut se découper en trois zones distinctes (Figure 4). Une première zone de 360 nm à 300 nm, qui correspond à l'absorption du fragment le plus conjugué, ici le fragment 2,7-dicarbazole-fluorene avec un maximum à 350 nm. On note la présence d'un épaulement à 325 nm qui rappelle le maximum d'absorption des composés SBF substitué en 2, évoqués dans les chapitres 2 et 3. Il pourrait donc s'agir de l'absorption du

fragment 2-carbazole-fluorène. La seconde zone de 300 nm à 275 nm est la zone caractéristique des transitions $\pi-\pi^*$ des fluorènes et carbazoles avec un maximum à 293 nm. On trouve enfin l'absorption des divers cycles aromatiques (biphényles et unités benzéniques) dans la troisième zone en dessous de 275 nm. Le spectre du **Spiro-2-CBP** est semblable à celui du **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂**, avec une bande à 353 nm qui correspond au fragment dicarbazole-fluorène. Au contraire, le spectre du **SBF-4-POPh₂** ressemble à celui des dérivés 4-SBF étudiés dans les chapitres 2 et 3, avec les bandes à 297 et 309 nm caractéristiques des unités fluorènes. On note cependant la présence d'une bande à 323 nm indiquant une extension de conjugaison entre l'oxyde de diphenylphosphine et le fluorène, malgré la rupture de conjugaison apportée par la position 4 du corps SBF. Le gap optique déterminé pour **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** est de 3,41 eV, très proche de celui du **Spiro-2-CBP** (3,36 eV) ; celui du **SBF-4-POPh₂** est en revanche plus large avec 3,90 eV.

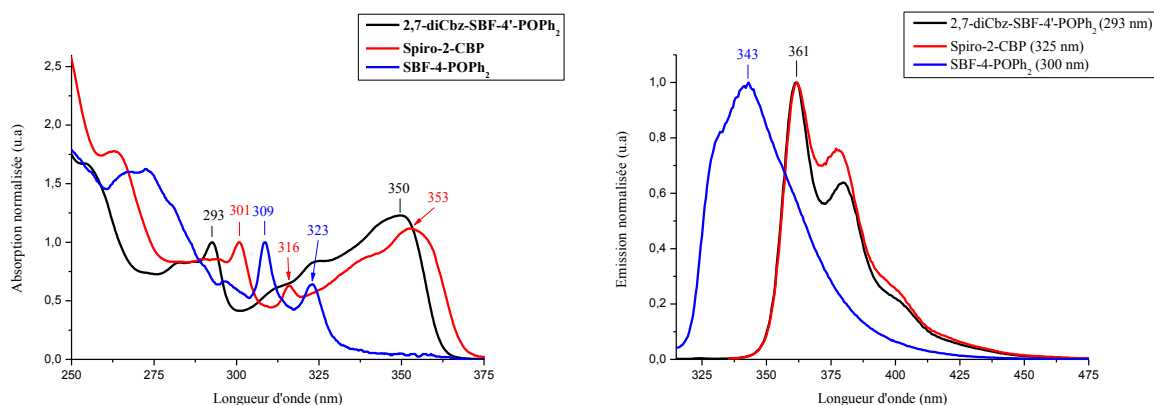


Figure 4 : Spectres d'absorption UV-Vis (gauche) et d'émission (droite) de **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂**, **Spiro-2-CBP** et **SBF-4-POPh₂** dans le cyclohexane

Malgré la dimension importante de **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** (C₆₁H₃₉N₂OP), nous sommes parvenus à faire les calculs de DFT et TD-DFT dans notre base standard (B3LYP / 6-311G+(d,p) (Figure 5). Comme attendu, la HOMO est localisée sur le fragment carbazole-fluorène-carbazole, avec un niveau à -5,65 eV. Etrangement, la LUMO est localisée sur le fluorène disubstitué alors que celui-ci est fortement enrichi en électrons. En regardant plus en détail, les LUMO, LUMO+1 sont totalement dégénérées à -1,79 eV ; la LUMO+1 étant cette fois-ci localisée sur le fluorène substitué en position 4. La combinaison de la position 4 et d'un hétéroatome pour rompre la conjugaison est très efficace, comme cela été observé par l'étude de l'équipe de Lee avec le composé **SBF-4-POPh₂**,⁵ puisqu'aucune densité électronique n'est présente sur la LUMO+1 dans le composé **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** sur le groupement oxyde de phosphine. Seulement la LUMO+3 à -1,35 eV est entièrement localisée

sur l'oxyde de phosphine. La LUMO+2 est pratiquement dégénérée avec un niveau énergétique à -1,78 eV et elle est située encore sur le fluorène disubstitué. Ce résultat apparaît étrange car on s'attendrait à voir la LUMO sur le fragment le plus appauvri en électrons, c'est-à-dire le fluorène substitué par l'oxyde de phosphine, ce qui n'est pas le cas. Cependant du point de vue du calcul cela est normal, le **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** possède un haut rendement quantique de 78% impliquant un bon recouvrement des orbitales impliquées dans l'émission. La TD-DFT montre que la première transition provient de la transition HOMO/LUMO à 370,9 nm, avec une force d'oscillateur très importante (f : 0,489). Ainsi, la LUMO ne peut pas être localisée sur le fluorène substitué en position 4, le transition à travers l'espace est trop défavorisé pour se faire et incompatible avec le haut rendement quantique. On a donc un gap théorique de 3,86 eV, soit une contraction du gap de 0,88 eV comparé à celui du **9,9'-SBF** (4,74 eV). Cette contraction est due aux différents groupements greffés sur le corps SBF.

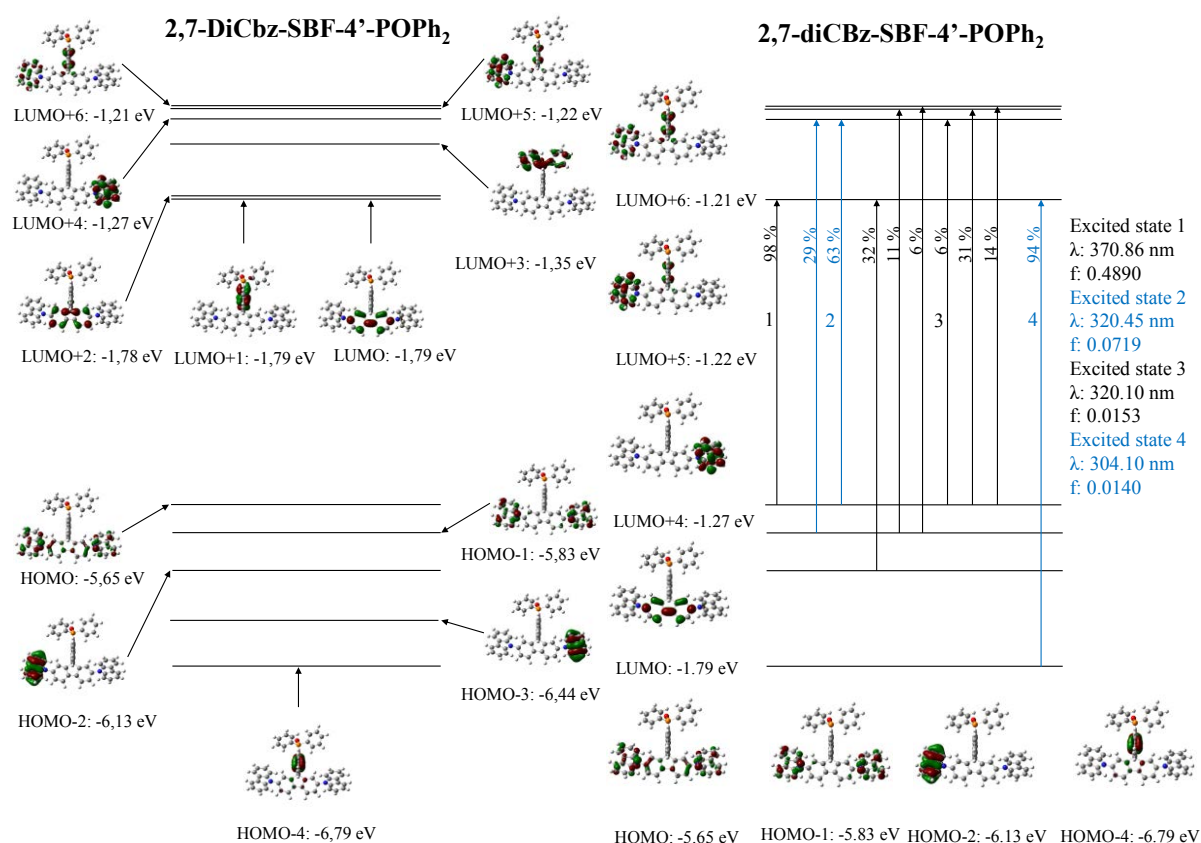


Figure 5 : Diagrammes des orbitales frontières de **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** et les quatre premières transitions principales électroniques, calculées par DFT et TD-DFT (B3LYP / 6-311+G-d,p)), les densités électroniques sont représentées avec un rayon de 0,04 [e bohr⁻³]^{1/2}

Le spectre d'émission du **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** en solution et le rendement quantique associé ont été mesurés dans le cyclohexane. Le spectre d'émission à 77K a été

enregistré dans le 2-méthyl-THF (Figure 8). Le spectre d'émission de fluorescence (Figure 4) est très structuré et est l'image miroir de son spectre d'absorption. L'émission est principalement localisée dans le proche UV avec un maximum à 362 nm, une seconde bande à 380 nm suivi d'un épaulement autour de 400 nm. Le spectre du **Spiro-2-CBP** est similaire à celui du **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂**, on observe les mêmes bandes également localisées à 362 et 380 nm, confirmant le fait observé en spectroscopie d'absorption qu'il s'agit bien du fragment dicarbazole-fluorène qui dirige les propriétés optiques (en absorption et en émission). Le spectre du **SBF-4-POPh₂** est lui semblable aux spectres des dérivés 4-SBF du chapitre 2 : large et peu défini avec un maximum à 343 nm. On observe un faible déplacement de Stokes de 12 nm pour **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂**. Ce faible déplacement de Stokes est cohérent avec la forte rigidité du corps SBF que nous avons déjà pu observer dans les chapitres 2 et 3. **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** possède un haut rendement quantique de 78 % de conversion des photons, tout comme le composé **Spiro-2-CBP** (87%)⁴.

Le déclin de fluorescence de **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** a été mesuré dans le cyclohexane (Figure 6). Il est monoexponentiel avec un temps de vie court de 1,21 ns, montrant une transition unique de l'état S₁ vers l'état S₀. En accord avec les mesures de temps de vie des dérivés 2-SBF déterminés dans le chapitre 2 et 3.

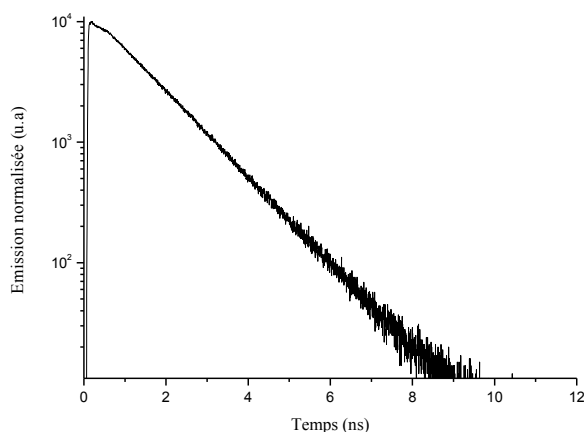


Figure 6 : Déclins de fluorescence de **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** dans le cyclohexane, $\lambda_{\text{exc}} = 300 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 380 \text{ nm}$

Du fait du rendement quantique de fluorescence très élevé, l'émission de phosphorescence est difficile à observer. On peut mesurer le premier pic de phosphorescence à 469 nm indiquant une énergie d'E_T de 2,64 eV, tout comme celui du composé **Spiro-2-CBP** (2,64 eV) étant donné que c'est le fragment le plus conjugué qui influence l'énergie de l'E_T, la

double substitution par les unités carbazoles sur les positions 2 et 7 le diminue fortement. Au contraire, comme nous l'avons déjà détaillé dans les chapitres 2 et 3 la position de substitution 4 du SBF diminue faiblement le niveau de l' E_T . Ainsi, le E_T de **SBF-4-POPh₂** est de 2,78 eV⁵ proche des dérivés 4-SBF que nous avons étudiés dans le chapitre 2. Ainsi, **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** possède un E_T égal à celui du Firpic (2,64 eV), indiquant que la matrice n'est pas adaptée comme matrice hôte pour un dopant phosphorescent bleu. Son E_T est par contre adapté pour être utilisé avec le dopant vert Ir(ppy)₃ (E_T = 2,40 eV). Nous avons vu dans le chapitre 2 avec les dérivés du 2-SBF que l'état triplet était fortement diminué lors de substitution sur ces positions qui entraîne une augmentation de la conjugaison et une diminution du gap et de l' E_T .

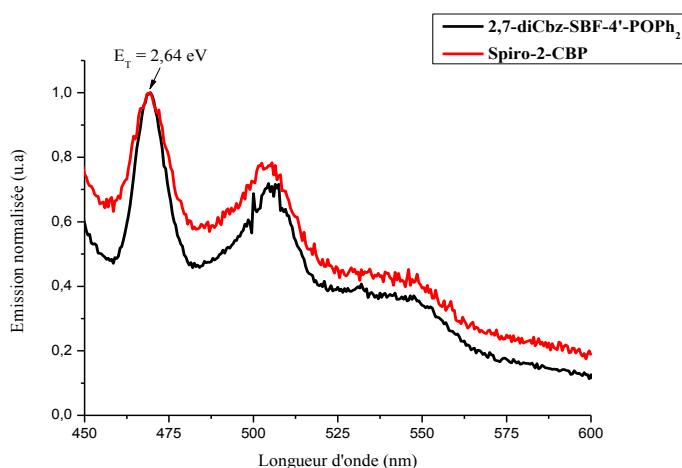


Figure 7 : Spectres d'émission du **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** et du **Spiro-2-CBP** à 77K dans une matrice gelée de 2-méthyl-THF, λ_{exc} = 315 nm

Pour conclure, **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** est un très bon émetteur UV-violet avec un rendement quantique élevé. La séparation des fragments donneur et accepteur n'est pas totale, non pas à cause du corps SBF qui joue parfaitement son rôle, mais à cause du fragment carbazole-fluorène-carbazole qui est beaucoup trop conjugué. Ce même fragment provoque une chute de l' E_T , empêchant l'utilisation du **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** comme matrice hôte avec le dopant phosphorescent bleu Firpic, mais permettant l'utilisation de cette matrice avec le dopant vert Ir(ppy)₃.

3) Solvatochromisme

Comme dans le chapitre 4 avec les composés possédant à la fois un caractère accepteur et donneur, il est intéressant d'étudier les propriétés solvatochromiques du **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂**. Le calcul DFT montre qu'à l'état fondamental **2,7-diCBz-SBF-4'-**

POPh₂ possède un faible moment dipolaire de 4,3 D. Cela est confirmé par le faible déplacement hypsochrome observé sur les spectres d'absorption dans les différents solvants (Figure 8 gauche). On a un maximum à 349,5 nm dans le cyclohexane qui se décale à 342 nm dans l'acétonitrile.

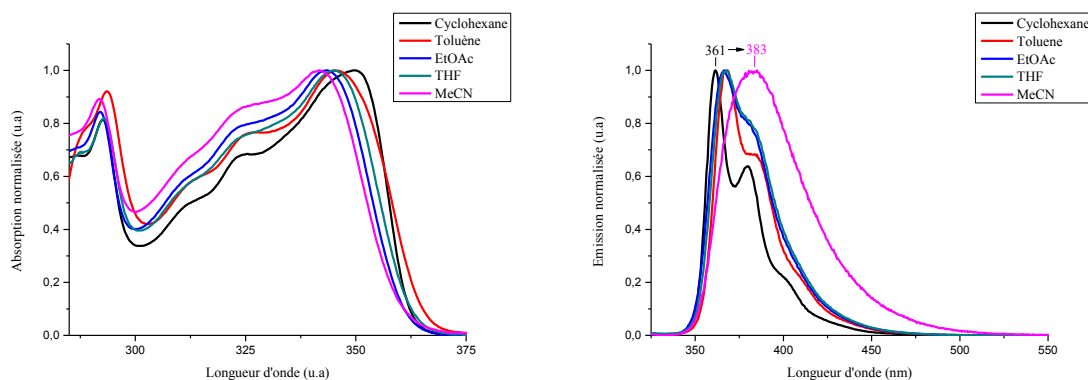


Figure 8 : Spectres d'absorption et d'émission du **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** dans différents solvants, $\lambda_{exc} = 295$ nm

L'allure des spectres d'émission ainsi que leurs maxima évoluent suivant la polarité des solvants (Figure 8 droite). Dans le cyclohexane, nous avons un spectre défini avec un maximum à 361,5 nm ; le spectre d'émission perd en définition en augmentant la polarité des solvants et le maximum d'émission se décale à 383 nm dans l'acétonitrile. Nous avons ainsi un déplacement de Stokes de 12 nm dans le cyclohexane, qui monte à 41 nm dans l'acétonitrile. Le décalage bathochrome de 22 nm entre le cyclohexane et l'acétonitrile indique une faible variation du moment dipolaire de la molécule.

Tableau 1 : Propriétés de solvatochromisme de **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂**

	Δf	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
Cy	-0,001	349,5	361,5	925
PhMe	0,013	345,5	368	1769
EtOAc	0,200	343,5	366,5	1835
THF	0,210	345	367,5	1774
MeCN	0,305	342	383	3164
Rayon de la molécule (Å)			9,05	
$\mu / \Delta\mu / \mu^*$ (D)			4,3 / 22,1 / 26,4	

Les calculs de Lippert-Mataga montrent une variation de moment dipolaire de 22,1 D, correspondant à un moment dipolaire à l'état excité de 26,4 D. Cette très forte variation de moment dipolaire apparaît surprenante. En effet, il y a un faible déplacement spectral en fluorescence caractéristique d'un faible transfert de charge photoinduit et donc d'un faible $\Delta\mu$.

Ce faible ICT serait parfaitement cohérent avec le bon recouvrement des orbitales HOMO et LUMO mis en évidence par DFT (Figure 5). Il semblerait donc que le formalisme de Lippert-Mataga permette ici de bien évaluer et surtout comparer la différence de $\mu/\Delta\mu$. Dans notre cas le grand $\Delta\mu$ est à mettre en relation avec la taille de la molécule (Rayon de 9,05 Å). Nous avons un faible déplacement bathochrome de l'émission suivant la polarité des solvants, mais le calcul de $\Delta\mu$ n'évolue qu'avec la racine carrée de $\Delta\nu/\Delta f$, alors qu'elle évolue à la puissance 3/2 avec le rayon de la molécule. (Voir chapitre 4)

4) Etude des propriétés électrochimiques

L'étude électrochimique par voltamétrie cyclique du **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** montre deux vagues d'oxydation irréversibles dans la partie anodique, avec des maxima à 1,23V et 2,23V (Figure 9). Le potentiel de seuil d'oxydation 1,13V, conduit à un niveau de la HOMO de -5,53 eV, soit une augmentation de 0,41 eV comparé au **9,9'-SBF** grâce à la présence des deux carbazoles. L'étude anodique du **Spiro-2-CBP** montre un potentiel seuil d'oxydation de 1,19 V, conduisant à un niveau de la HOMO de -5,51 eV très proche de celui de **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂**, confirmant l'oxydation du fragment dicarbazole-fluorène pour les deux composés. La présence des carbazoles en position 2 et 7 conduit pour les deux molécules à l'observation d'un processus d'électropolymérisation anodique observé lors de cycles anodiques récurrents. Le potentiel de seuil d'oxydation de **SBF -4'-POPh₂** est mesuré à 1,60 V, conduisant à un niveau de la HOMO de 6,00 eV. L'absence de groupement donneur en électrons abaisse fortement le niveau de la HOMO (~ 0,50 eV) comparé aux composés **Spiro-2-CBP** et **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂**.

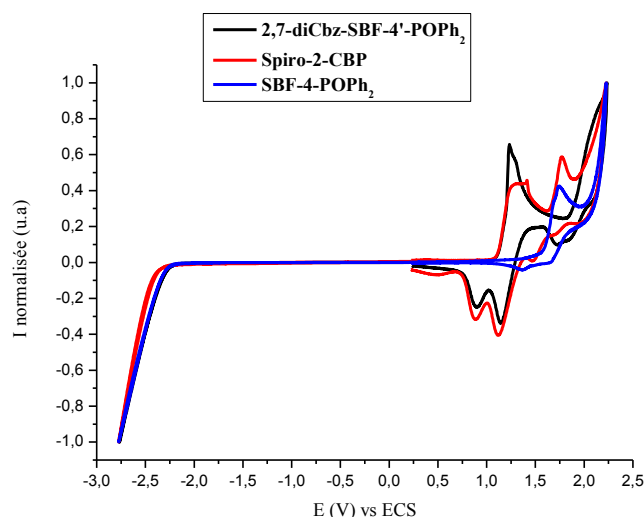


Figure 9 : Voltamogrammes de réduction et d'oxydation dans le CH_2Cl_2 (Bu_4NPF_6 0,2 M), des composés ($5 \cdot 10^{-3}\text{M}$), électrode de travail: disque de platine de 1mm de diamètre, vitesse de balayage à 100 mV/s

La voltammétrie cyclique enregistrée dans le domaine cathodique (entre -1,5 et -2,8 V) ne met pas évidence de vague de réduction, mais on peut cependant mesurer le potentiel seuil de réduction qui est déterminé à -2,30 V, conduisant à un niveau de la LUMO de -2,10 eV. Malgré les résultats des calculs qui montraient que l'oxyde de phosphine n'était pas impliqué directement dans la LUMO du **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂**, cet abaissement de 0,21 eV par rapport à la LUMO du **9,9'-SBF** est directement imputable à l'oxyde de phosphine. En effet l'étude cathodique du composé **SBF-4-POPh₂** montre également un potentiel seuil de réduction de -2,30 V, conduisant au même niveau de la LUMO de -2,10 eV. Le potentiel de seuil de réduction du **Spiro-2-CBP** est de -2,40 V, conduisant à un niveau de LUMO de -2,00 eV, plus élevée que celle du **SBF-4-POPh₂** ou **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** en l'absence de groupement accepteur. Le gap électrochimique pour le composé **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** est donc de 3,43 eV, très proche du gap optique mesuré à 3,41 eV. Le gap électrochimique du **Spiro-2-CBP** et du **SBF-4-POPh₂** est plus élevé (3,51 eV et 3,90 eV respectivement). Pour une plus grande clarté, les niveaux HOMO, LUMO et le gap électrochimique ont été compilés dans la Figure 10.

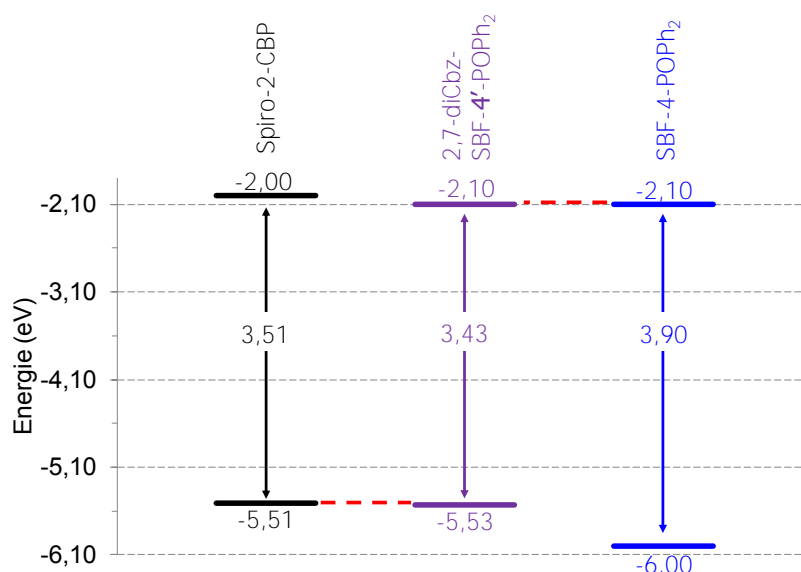


Figure 10 : Représentation des niveaux d'énergie HOMO et LUMO, mesurés par électrochimie

On réduit le gap électrochimique de 0,62 eV par rapport au **9,9'-SBF**, en modulant à la fois le niveau de la HOMO (fortement) et celui de la LUMO (faiblement).

5) Analyses thermiques

L'analyse thermogravimétrique montre une température de décomposition très élevée de 426 °C pour le **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂**, qui correspond probablement à la sublimation de la molécule. L'introduction de l'oxyde de phosphine diminue toutefois la température de décomposition comparée à celle de la molécule **Spiro-2-CBP** qui possède une T_d de 587 °C⁴. La T_d de **SBF-4'-POPh₂** a été déterminée à 297 °C, beaucoup plus faible que celle de **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂**. La T_d de **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** est tout de même pratiquement deux fois supérieure à celle du **9,9'-SBF** ($T_d = 232$ °C)³. Cette augmentation de la T_d souligne encore l'intérêt de substituer le **9,9'-SBF** et montre la bonne stabilité des groupements oxyde de phosphine et carbazole.

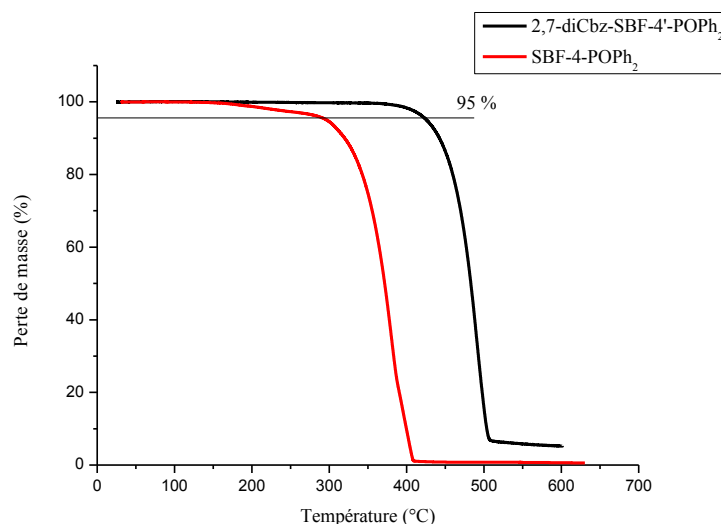


Figure 11 : Thermogrammes ATG du **2,7-diCbz-SBF-4'-POPh₂** et **SBF-4-POPh₂**

L'analyse DSC du **2,7-diCbz-SBF-4'-POPh₂** est plus complexe en revanche que celle des autres composés que nous avons pu étudier auparavant. Lors du premier cycle de chauffe (Figure 12, noir), un premier pic endothermique est observé à 366 °C, correspondant à la transition de fusion du matériau. On peut voir un large pic exothermique à 259 °C qui est attribué à une transition de cristallisation du composé, cette valeur importante n'est pas une gêne pour les dispositifs qui n'atteignent que 86 °C en cours de fonctionnement. Toujours sur ce premier cycle de chauffe, on note la présence d'un faible pic endothermique à 193 °C, qui avec l'analyse globale de la DSC, peut être attribué à la transition vitreuse du matériau. Il est étonnant de pouvoir observer une transition vitreuse avant la fusion du matériau, on peut rapprocher ce comportement de celui des polymères plastiques. Pour ces polymères, une transition vitreuse est observée sans aucune fusion préalable du produit. Le comportement du **2,7-diCbz-SBF-4'-POPh₂** se situe donc entre celui des petites molécules classiques et celui des polymères, sa grande taille ainsi que sa forte rigidité doivent lui conférer ce caractère spécial.

Le second cycle de chauffe (Figure 12, bleu) montre une transition vitreuse toujours située à 193 °C et mieux définie. La T_g de **2,7-diCbz-SBF-4'-POPh₂** est supérieure à celle du **Spiro-2-CBP** (174 °C)⁴ et du **SBF-4-POPh₂** (127 °C)⁵, et supérieure à toutes les autres molécules que nous avons précédemment étudiées. Tandis que le pic de cristallisation est décalé à 279 °C soit un déplacement de 20 °C par rapport au premier cycle de chauffe. Cela indique une phase différente de celle du premier cycle de chauffe. La transition de fusion est toujours localisée à 366 °C.

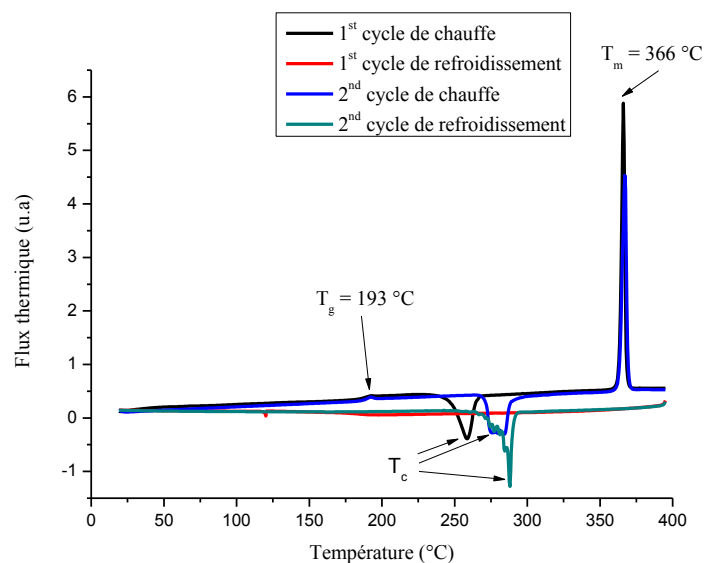


Figure 12 : Thermogrammes DSC de **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂**

Ainsi, le **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** présente une stabilité thermique élevée et peut aisément être utilisé en tant que matrice dans les PhOLED. La triple substitution du **9,9'-SBF** a permis d'augmenter drastiquement les propriétés thermiques de ce dernier.

IV) Application comme couche active d'OLED et/ou PhOLED

Comme pour les précédentes matrices hôtes synthétisées, nous avons intégré le **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** au sein d'OLEDs et PhOLEDs. Nous avons également utilisé une seconde architecture plus simple dite monocouche (Figure 13). En effet, la molécule **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** possède de très bonnes performances en dispositifs OLED, comme nous allons le voir plus bas. Il est donc intéressant d'utiliser cette molécule avec une structure d'OLED la plus simple possible. En effet, d'un point de vue industriel et même si les procédés sont parfaitement au point, la sublimation de plusieurs couches demande des moyens financiers importants pour l'appareillage mais aussi pour les matières premières. Réduire le nombre de couches nécessaires pour avoir une OLED fonctionnelle est donc un gain non négligeable pour une future application ; cette démarche s'inscrit dans la suite logique de la voie de synthèse développée. Pour les dispositifs monocouche, l'anode a été légèrement modifiée par l'apposition d'une couche de 50 nm d'épaisseur d'un mélange de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et poly(styrène sulfonate) de sodium (PEDOT:PSS). L'ensemble ITO/PEDOT:PSS forme alors une nouvelle anode avec un niveau de Fermi plus bas, ce qui permet une meilleure injection des trous dans la monocouche. En théorie, ce n'est donc pas

une véritable monocouche. La couche émissive dopée passe à 100 nm d'épaisseur, afin de rester dans la même gamme d'épaisseur que les dispositifs multicouches.

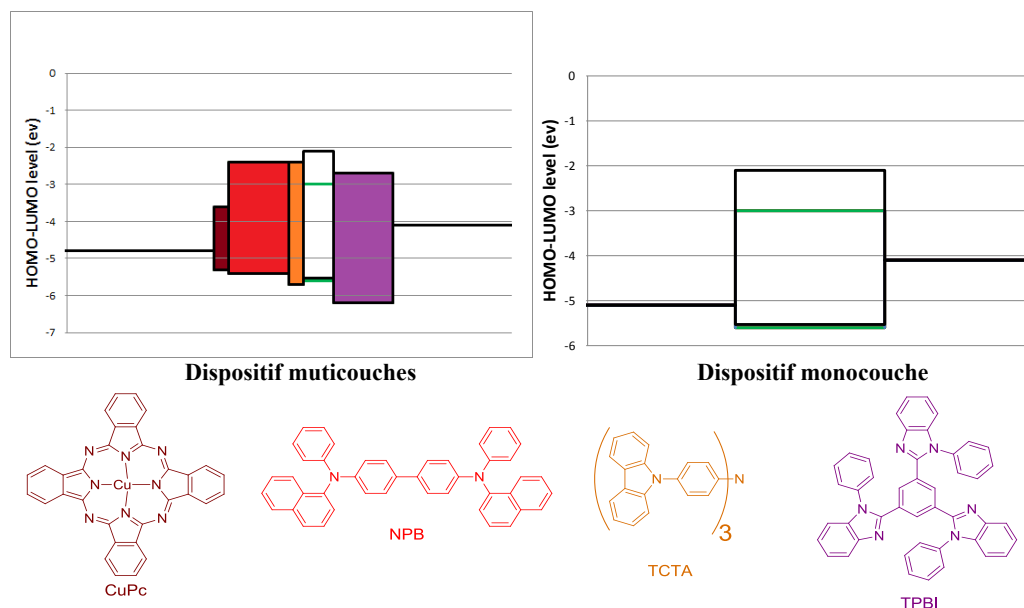


Figure 13 : Structures des PhOLED multicouches (gauche) et PhOLED monocouches (droite) dopés à l'Ir(ppy)₃

Ainsi, avec une synthèse efficace et peu coûteuse du **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** en l'absence de palladium pour les réactions de couplages, les diodes monocouches sont l'aboutissement d'une volonté d'arriver à un dispositif potentiellement à bas coût.

1) OLEDs multicouches

Nous avons testé les performances en dispositif avec une couche émissive constitué uniquement du matériau **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** (Figure 14).

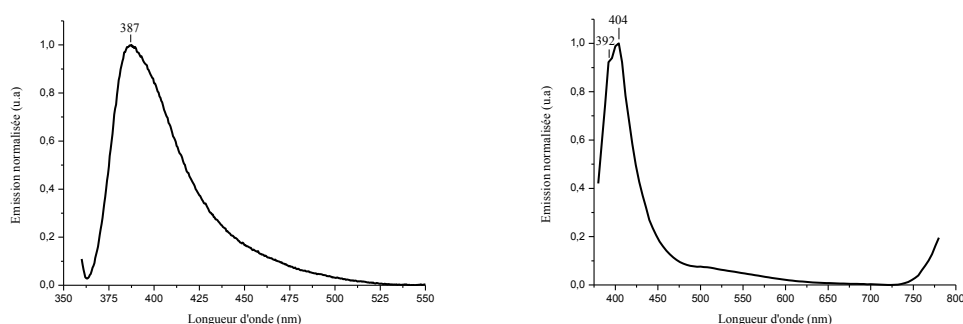


Figure 14 : Spectres d'émission en film mince du **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** (gauche) et d'EL du dispositif à base de **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** à $J = 15 \text{ mA/cm}^2$ (droite)

Le spectre de fluorescence en film mince du **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** présente une émission déstructurée avec un maximum à 387 nm (Figure 14). Le spectre d'EL des diodes non dopées correspond à un mélange de l'émission du TCTA avec un maximum à 404 nm et également celle du **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** avec un maximum à 392 nm. Les performances restent basses (EQE = 1,2%) (Tableau 2) mais proche des performances des matrices bipolaires étudiées dans le chapitre 4 (**SIA-TXO₂**, EQE = 1,2%). De même la tension de seuil du dispositif non dopé à base de **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** (4,5 V) est proche de celle mesurée pour un dispositif utilisant **SIA-TXO₂** comme EML (4,2 V). Cela montre le bon caractère bipolaire de la matrice **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂**.

Tableau 2 : Grandeurs caractéristiques des dispositifs multicouches non dopés

EML	Von (V)	CE (cd/A)		PE (lm/W)		EQE (%)		Lmax (cd/m ²) (J ^b)
	L = 1 ^a	J = 1 ^b	J = 10 ^b	J = 1 ^b	J = 10 ^b	J = 1 ^b	J = 10 ^b	
2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂	4,5	0,6	0,6	0,4	0,3	1,4	1,2	482 (140)

a : en cd/m², **b** : en mA/cm²

Les dispositifs dopés à l'Ir(ppy)₃ sont de loin les meilleurs réalisés lors de ces travaux de thèse (Tableau 3). Avec un taux de dopage de 10 % en Ir(ppy)₃, on atteint des performances de 18,1% d'EQE à 10 mA/cm² avec une faible tension de seuil de 2,8 V ; ce qui permet d'atteindre une efficacité énergétique (PE) de 31 lm/W et une efficacité de courant (CE) de 66 cd/A. Même à haute densité de courant, les diodes restent stables avec le maximum de la luminance (44000 cd/m²) qui est atteint à 300 mA/cm². Encore une fois, les performances des dispositifs diminuent avec l'augmentation du taux de dopage en Ir(ppy)₃ (EQE_{10%} = 18,1, EQE_{20%} = 16,3 à 10 mA/cm²), le maximum d'EQE atteint est de 20,8 % à 1 mA/cm².

Tableau 3 : Grandeurs caractéristiques des dispositifs multicouches dopés Ir(ppy)₃

EML	Von (V)	CE (cd/A)		PE (lm/W)		EQE (%)		Lmax (cd/m ²) (J ^b)
	L = 1 ^a	J = 1 ^b	J = 10 ^b	J = 1 ^b	J = 10 ^b	J = 1 ^b	J = 10 ^b	
2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂ + 10%	3,5	67,0	66,0	39,9	30,8	20,8	18,1	44100 (300)
2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂ + 20%	3,6	49,9	57,8	30,9	27,7	17,6	16,3	37110 (290)

a : en cd/m², **b** : en mA/cm²

Bien que le **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** possède un E_T identique à celui du FIrpic (2,64 eV), nous l'avons testé comme matrice hôte en dispositifs dopés au FIrpic. Comme nous nous

y attendions, les performances sont très inférieures à toutes nos matrices testées dans le chapitre 2 et 4. Ainsi, nous obtenons un EQE_{20%} de 5,3 % à 10 mA/cm², la matrice n'est clairement pas adaptée pour une utilisation avec le FIrpic. Les faibles performances de la matrice avec le dopant FIrpic, sont probablement dues à la forte annihilation triplet-triplet entre le FIrpic et le **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂**. En effet, puisqu'ils ont un niveau d'énergie de l'état triplet identique, le transfert des excitons à l'état T₁ entre les deux molécules est adiabatique. On a donc de multiples transferts entre les niveaux T₁ du FIrpic et du **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂**, jusqu'à une désactivation non-radiative du **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** ou radiative du FIrpic ; d'où la perte importante de performance. Cependant, 5,3 % d'EQE apparait tout de même comme une valeur très intéressante malgré ce processus néfaste et met en lumière le potentiel de cette molécule.

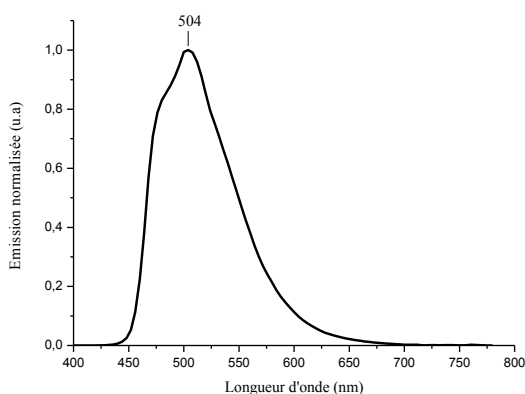


Figure 15 : Spectre d'EL du dispositif à base de **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** dopés au FIrpic (20%) à J = 15 mA/cm²

Les dispositifs possèdent toutefois les propriétés d'émission d'EL du FIrpic (Figure 15), montrant que les transferts d'énergies à partir de l'état singulet du **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂** vers l'état singulet du FIrpic fonctionnent correctement (Figure 16), ce qui permet aux dispositifs d'émettre tout de même.

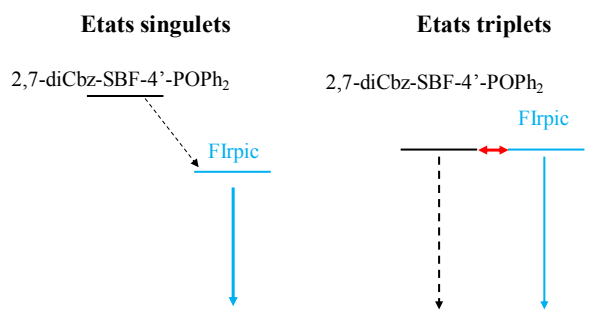


Figure 16 : Chemins de désexcitation des états excités S_1 et T_1 du **2,7-diCz-SBF-4'-POPh₂** dans les dispositifs dopés Flrpic

Malgré les faibles performances, celles-ci augmentent avec la hausse du taux de dopage ($EQE_{10\%} = 4,7\%$, $EQE_{20\%} = 5,3\%$) (Tableau 4).

Tableau 4 : Grandeurs caractéristiques des dispositifs multicouches dopés Flrpic

EML	Von (V)	CE (cd/A)		PE (lm/W)		EQE (%)		Lmax (cd/m ²) (J ^b)
	L = 1 ^a	J = 1 _b	J = 10 _b	J = 1 _b	J = 10 _b	J = 1 _b	J = 10 _b	
2,7-diCz-SBF-4'-POPh₂ + 10%	3,6	14,6	14,1	9,3	6,9	6,3	4,7	4770 (100)
2,7-diCz-SBF-4'-POPh₂ + 20%	3,6	19,0	16,4	11,3	7,5	7,5	5,3	3950 (80)

a : en cd/m², **b** : en mA/cm²

2) OLEDs monocouche

Lors de l'étude des propriétés, nous avons comparé celle du **2,7-diCz-SBF-4'-POPh₂**, à celles des deux molécules déjà existantes : le **SBF-4-POPh₂** et le **Spiro-2-CBP**. Nous avons fait de même avec les PhOLED monocouches, afin d'avoir des références pour ces nouveaux dispositifs. Un seul taux de dopage à 10% a été utilisé pour l'Ir(ppy)₃, les nombreux autres exemples ont montré l'inutilité d'un taux de dopage plus élevé.

Les performances des dispositifs basés sur le **SBF-4-POPh₂** et le **2,7-diCz-SBF-4'-POPh₂** sont étonnement bonnes avec respectivement un $EQE_{10\%}$ de 7,9% et 6,2 % à 10 mA/cm² (Tableau 5). Le dispositif basé sur le **Spiro-2-CBP** conduit à de très mauvaises performances ($EQE_{10\%} = 0,3\%$), révélant la mauvaise conductivité des électrons du **Spiro-2-CBP** dû à l'absence de groupement accepteur. Ainsi, malgré des propriétés optiques identiques (absorption et émission), les performances du **Spiro-2-CBP** et **2,7-diCz-SBF-4'-POPh₂** sont totalement différentes.

Tableau 5 : Grandeurs caractéristiques des dispositifs monocouches dopés Ir(ppy)₃

EML	Von (V)	CE (cd/A)		PE (lm/W)		EQE (%)		L _{max} (cd/m ²) (J ^b)
	L = 1 ^a	J = 1 _b	J = 10 _b	J = 1 _b	J = 10 _b	J = 1 _b	J = 10 _b	
2,7-diCbz-SBF-4'-POPh₂ + 10%	2,7	23,4	21,5	18,5	12,4	7,0	6,2	19830 (210)
Spiro-2-CBP + 10%	8,7	1,1	1,1	0,2	0,2	0,3	0,3	138 (60)
SBF-4-POPh₂ + 10%	3,9	37,1	30,4	15,8	9,5	10,5	7,9	15220 (100)

a : en cd/m², **b** : en mA/cm²

Le **SBF-4-POPh₂** montre des performances supérieures à celle du **2,7-diCbz-SBF-4'-POPh₂** à une densité de courant de 1 et 10 mA/cm². Cependant, leurs performances maximales sont quasiment similaires avec un EQE atteint de 13,3 % et 13,2 %, respectivement. Ainsi, ces dispositifs monocouches rivalisent en performances avec les dispositifs multicouches basés sur les matrices du chapitre 2, d'où les bénéfices d'un design bipolaire. La très bonne conductivité des électrons du groupement oxyde de phosphine a un impact positif pour les matrices en OLED. Cependant, **SBF-4-POPh₂** ne possède qu'un caractère accepteur marqué, tandis que **2,7-diCbz-SBF-4'-POPh₂** basé sur l'architecture D-Spiro-A possède un caractère bipolaire. Cette différence s'observe nettement sur la tension de seuil des dispositifs, celle du dispositif basé sur le **SBF-4-POPh₂** (3,9 V) est plus élevée de 1,2 V comparé au dispositif basé sur le **2,7-diCbz-SBF-4'-POPh₂** (2,7 V). Cela conduit à une efficacité énergétique supérieure pour **2,7-diCbz-SBF-4'-POPh₂**. La luminance maximale du dispositif basé sur la matrice **2,7-diCbz-SBF-4'-POPh₂** est également plus élevée avec près de 20000 cd/m² atteint (J = 210 mA/cm²), contre seulement 15000 cd/m² (J = 100 mA/cm²) pour le dispositif basé sur le **SBF-4-POPh₂**. On retrouve la bonne stabilité de la matrice **2,7-diCbz-SBF-4'-POPh₂** avec le maximum de luminance atteint à une densité de courant élevée (J = 210 mA/cm²).

En revanche, les dispositifs monocouches dopés au FIrpic n'émettent pratiquement pas (EQE_{20%} = 0,2 %) (Tableau 6). Cela confirme les observations faites en OLED multicouches, et le fait que l'énergie de l'E_T de **2,7-diCbz-SBF-4'-POPh₂** (2,64 eV) soit égale à celle du FIrpic (2,64 eV). Le cas de l'OLED monocouche est complètement différent de l'OLED multicouche au niveau des chemins de désactivation. L'injection des excitons à l'état singulet s'effectue directement dans la couche émissive, voir directement dans le FIrpic, pour une OLED monocouche. Le fort croisement intersystème (CIS) du FIrpic va permettre la conversion totale des excitons singulets en excitons à l'état triplet. Or l'annihilation triplet-

triplet déjà fortement présente dans les dispositifs multicouches, va réduire encore plus fortement les performances du dispositif monocouche.

Tableau 6 : Grandeurs caractéristiques des dispositifs monocouches dopés Firpic

EML	Von (V)	CE (cd/A)		PE (lm/W)		EQE (%)		Lmax (cd/m ²) (J ^b)
	L = 1 ^a	J = 1 _b	J = 10 _b	J = 1 _b	J = 10 _b	J = 1 _b	J = 10 _b	
2,7-diCbz-SBF-4'-POPh₂ + 20%	7,0	1,2	0,8	0,4	0,2	0,4	0,2	109 (280)

a : en cd/m², **b** : en mA/cm²

Ces premiers essais sur une architecture de dispositif monocouche se sont révélés très concluants, avec des performances en OLED dopées Ir(ppy)₃ élevées (EQE_{max} = 13,2%). Cependant, pour arriver à des dispositifs monocouches performants utilisant un dopant bleu, le design de la matrice doit être fortement modifié pour atteindre à un plus haut niveau d'énergie de l'E_T.

V) Bibliographie

1. Thiery, S.; Tondelier, D.; Declairieux, C.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Métivier, R.; Rault-Berthelot, J.; Poriél, C., *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (11), 5790-5805.
2. Thiery, S.; Declairieux, C.; Tondelier, D.; Seo, G.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Métivier, R.; Rault-Berthelot, J.; Poriél, C., *Tetrahedron* **2014**, *70* (36), 6337-6351.
3. Thiery, S.; Tondelier, D.; Declairieux, C.; Seo, G.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Metivier, R.; Poriél, C., *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (21), 4156-4166.
4. Usluer, O.; Demic, S.; Egbe, D. A. M.; Birckner, E.; Tozlu, C.; Pivrikas, A.; Ramil, A. M.; Sariciftci, N. S., *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20* (23), 4152-4161.
5. Jang, S. E.; Joo, C. W.; Jeon, S. O.; Yook, K. S.; Lee, J. Y., *Org. Electron.* **2010**, *11* (6), 1059-1065.
6. Estrada, L. A.; Neckers, D. C., *J. Org. Chem.* **2009**, *74* (21), 8484-8487.
7. Goldberg, I., *Ber. chem. Ges.* **1906**, *39* (2), 1691-1692.

Conclusion

Les travaux présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans la thématique des nouveaux matériaux pour l'organique électronique. Plus particulièrement dans le domaine de la mise au point de couches organiques hôtes pouvant transférer leurs excitons vers des dopants phosphorescents pour des diodes organiques phosphorescentes à couche active "matrice hôte-dopant" (PhOLED). Nous avons tout d'abord présenté une brève revue bibliographique sur la synthèse et l'utilisation de matrices hôtes basées sur le **9,9'-SBF** substitué, avec des dopants phosphorescents.

Dans les chapitres suivants, nous avons présentés la préparation, l'étude des propriétés physicochimiques et photophysiques, et l'application en OLEDs des nouvelles molécules. Pour chaque nouveau matériau, nous avons successivement développé :

- les approches synthétiques et les mécanismes réactionnels.
- l'étude expérimentale et théorique des propriétés des molécules et des matériaux à travers une corrélation entre la structure et les propriétés de chaque molécule.
- l'étude des performances des diodes dopées et/ou non-dopées.

Certains résultats peuvent être résumés ici. Dans un premier temps, plusieurs matrices hôtes ont été synthétisées avec l'objectif de conserver un haut E_T .

Nous avons développé une nouvelle stratégie de synthèse pour l'accès à la plateforme **4-Br-SBF**, en passant par la synthèse de la 4-bromo-fluorénone. La synthèse de la plateforme **4-Br-SBF** était essentielle, une fois obtenue en quantité importante nous avons pu synthétiser les matrices basées sur la pyridine et ses différentes positions de substitution, ainsi que sur la pyrimidine (**4-Ph-SBF**, **4-2Py-SBF**, **4-3Py-SBF**, **4-4Py-SBF** et **4-5Pm-SBF**). Nous avons comparé les propriétés des molécules dérivés du 4-SBF, avec des références issus du 2-SBF afin d'observer clairement l'influence de la position de substitution du SBF sur les propriétés de nos molécules (**2-Ph-SBF**, **2-4Py-SBF** et **2-5Pm-SBF**).

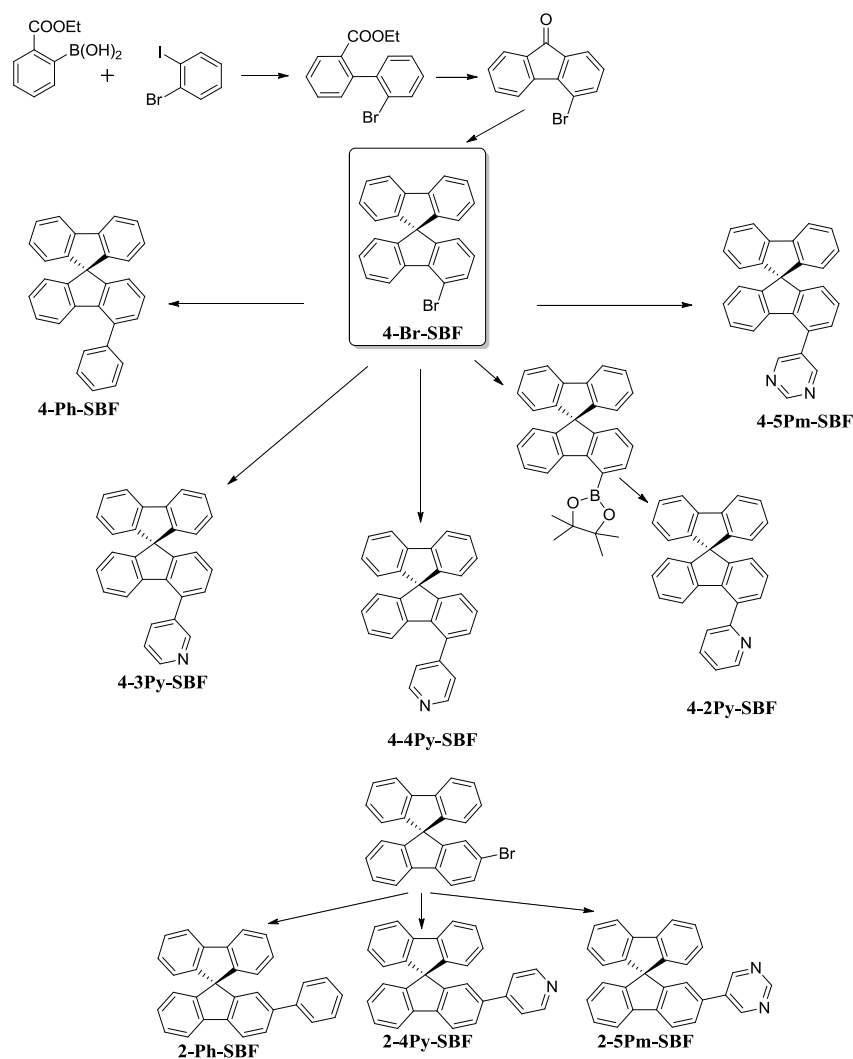


Figure 1 : Voie de synthèses des matrices hôtes étudiées dans le chapitre 2

Dans le chapitre 3, nous nous sommes intéressés à l'émission étrange et inexplicée des molécules dérivées du 4-SBF. Pour cela, nous avons donc synthétisé une nouvelle série de molécules à l'aide de nos plateformes halogénées en position 4 et 2. Nous avons augmenté l'encombrement de l'aryle substituant grâce à un (**4-MePh-SBF** ou **2-MePh-SBF**) ou deux (**4-oDMPh-SBF** ou **2-oDMPh-SBF**) méthyles en position ortho, afin de moduler la rupture de conjugaison entre le fluorène et l'aryle substituant.

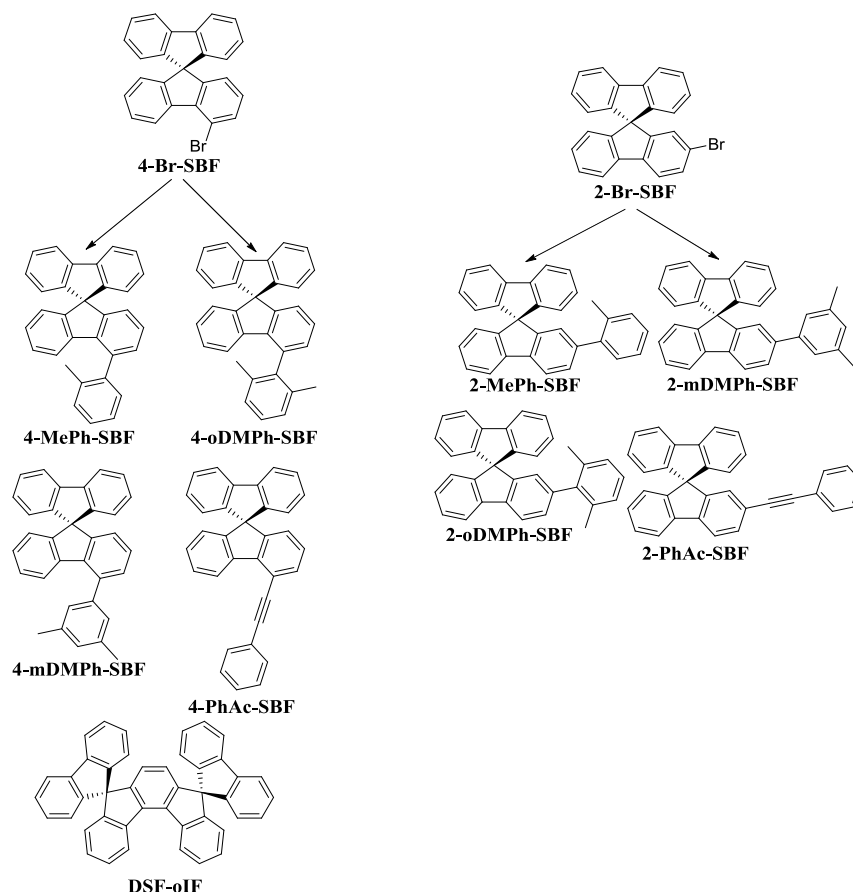


Figure 2 : Voie de synthèse pour les composés étudiés dans le chapitre 3

Dans le chapitre 4, le concept *D-Spiro-A* a été approfondi dans l'équipe avec la synthèse convergente de nouvelles molécules (**SIA-F**, **SIA-TXO₂**, **SIA-DAF**, **SQPTZ-F**, **SQPTZ-TXO₂** et **SQTPZ-DAF**). Nous avons également synthétisé une nouvelle plateforme halogénée (4-bromo-SFTXO₂) permettant l'incorporation de groupement donneur sans diminuer fortement l'énergie de l'E_T grâce à la position 4 (**4-PhCz-SFTXO₂**).

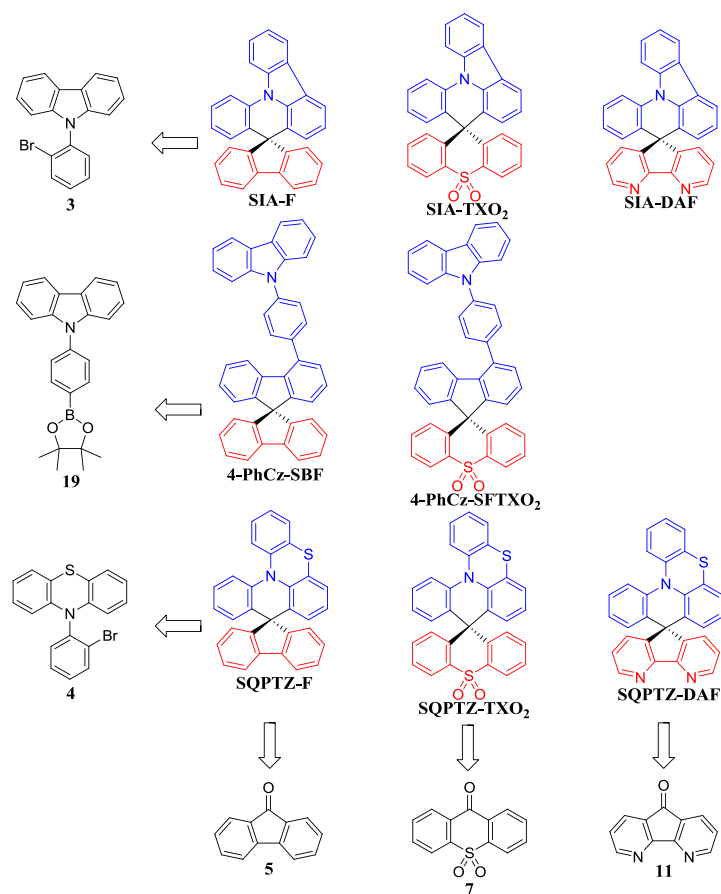


Figure 3 : Voie de synthèse pour les composés D-Spiro-A

Enfin, nous avons fusionné l'étude faite sur les dérivés du 4-SBF et l'étude faite sur l'architecture D-Spiro-A pour conduire à la synthèse du **2,7-diCbz-SBF-4'-POPh₂** ; cependant la majeure partie des performances restaient orientées par le fragment dicarbazole-fluorène.

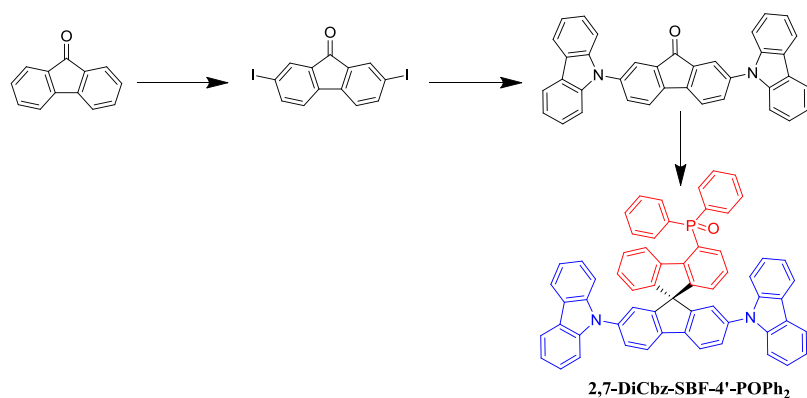


Figure 4 : Voie de synthèse du **2,7-diCz-SBF-4'-POPh₂**

Nous avons étudié toutes nos molécules à travers de multiples analyses en solution (photophysique, électrochimie) et à l'état solide (émission, analyses thermiques). Ces études ont permis de mettre en évidence deux comportements différents :

- Des molécules aux propriétés "classiques" dans lesquelles les orbitales frontières sont situées sur le même fragment (excepté **SIA-F**). Pour ces molécules, on observe de faibles déplacements de Stokes et des hauts rendements quantiques de fluorescence.
- Des molécules d'architecture D-spiro-A dans lesquels la HOMO est située sur l'unité riche et la LUMO est située sur le fragment électrodéficient. Ces molécules présentent des propriétés de solvatochromisme et leur rendement quantique de fluorescence est très faible. En électrochimie on observe l'oxydation de l'unité donneur et la réduction de l'unité acceptrice.

Tableau 1 Résumé des propriétés

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap _{élec} (eV)	S ₁ (eV)	E _T (eV) ^c	T _d (°C)
9,9'-SBF	-5,94	-1,89	4,05	3,97	2,87	232
4-Ph-SBF	-5,95	-1,95	4,00	3,82	2,77	276
4-2Py-SBF	-5,88	-2,12	3,76	3,80	2,74	241
4-3Py-SBF	-5,90	-2,01	3,89	3,81	2,76	220
4-4Py-SBF	-5,88	-2,11	3,77	3,75	2,73	217
4-5Pm-SBF	-5,97	-2,23	3,74	3,72	2,75	276
2-Ph-SBF	-5,88	-2,10	3,78	3,70	2,56	238
2-4Py-SBF	-6,01	-2,30	3,71	3,70	2,58	234
2-5Pm-SBF	-5,96	-2,30	3,66	3,66	2,58	242
4-TMxPh-SBF	-5,52	-1,92	3,70	3,82	2,83	268
4-PhCz-SBF	-5,62	-1,92	3,60	3,58	2,80	311
4-MePh-SBF	-6,00	-1,91	4,09	3,90	2,86	238
4-oDMPh-SBF	-5,97	-1,84	4,13	3,97	2,87	216
4-mDMPh-SBF	-5,93	-1,90	4,03	3,84	2,81	252
2-MePh-SBF	-5,90	-1,94	3,96	3,82	2,70	250
2-oDMPh-SBF	-5,93	-1,87	4,06	3,89	2,80	252
2-mDMPh-SBF	-5,76	-1,97	3,79	3,71	2,53	253
4-PhAc-SBF	-5,98	-2,20	3,78	3,60	2,57	280
2-PhAc-SBF	-5,79	-2,21	3,58	3,58	2,45	276
DSF-oIF	-5,87	-2,00	3,87	3,61	2,63	328
SIA-F	-5,53	-1,88	3,65	3,42	2,87	246
SQPTZ-F	-5,17	-1,96	3,21	3,40	2,69	274
SIA-TXO₂	-5,63	-2,19	3,44	3,43	2,93	329
SQPTZ-TXO₂	-5,27	-2,12	3,15	3,46	2,71	293
SIA-DAF	-5,56	-2,27	3,29	3,42	2,89	298
SQPTZ-DAF	-5,15	-2,02	3,13	3,39	2,71	171
4-PhCz-SFTXO₂	-5,60	-2,05	3,55	3,58	2,80	384
2,7-diCbz-SBF-4'-POPh₂	-5,53	-2,10	3,43	3,41	2,64	426

Pour les molécules synthétisées dans le but d'être utilisées dans la couche EML des PhOLEDs, le cahier des charges a été respecté avec une bonne stabilité thermique, une réduction du gap HOMO/LUMO, et une énergie de l' E_T élevée ($E_T > 2,64$ eV).

L'introduction des dérivés 4-SBF n'a pas permis une nette amélioration des performances avec le dopant phosphorescent bleu-ciel FIrpic ($EQE_{19\%}$: 6,4 % pour **4-Ph-SBF**), comparé à celle du **9,9'-SBF** ($EQE_{19\%}$: 7,1 %). En revanche, avec le dopant phosphorescent vert Ir(ppy)₃ pour les dérivés 4-SBF les performances sont satisfaisantes avec un doublement des performances ($EQE_{11\%}$: 15,7% pour **4-4Py-SBF**) comparés au **9,9'-SBF** ($EQE_{9\%}$: 8,7 %).

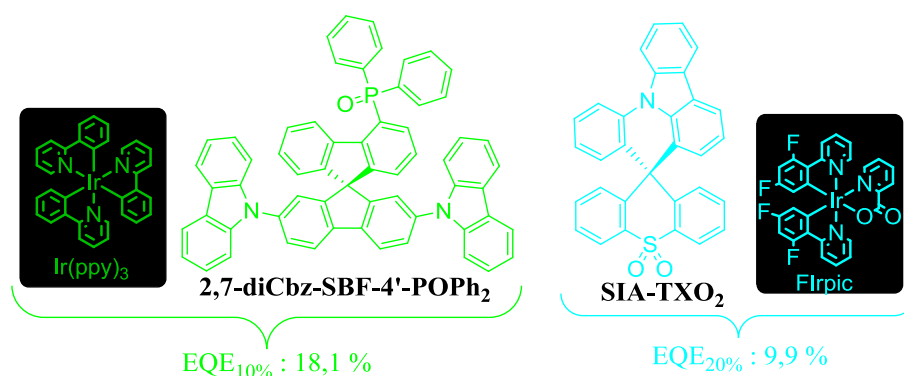


Figure 5 : Meilleures matrices hôtes avec les dopants vert et bleu-ciel (FIrpic)

C'est l'utilisation de l'architecture *D-Spiro-A* qui a permis d'augmenter significativement les performances en PhOLEDs. Ainsi, le meilleur dispositif dopé avec l'Ir(ppy)₃ atteint 18,1 % d' EQE avec la matrice hôte **2,7-diCbz-SBF-4'-POPh₂**. Avec le dopant FIrpic, les performances maximales atteintes sont de 9,9 % d' EQE avec **SIA-TXO₂** (Figure 5).

Avec la molécule **2,7-diCbz-SBF-4'-POPh₂**, nous avons pu tester pour la première fois des applications en PhOLED monocouches. Bien qu'inférieurs aux résultats obtenus en PhOLED multicouches, les performances atteintes étaient très prometteuses avec un $EQE_{10\%}$ atteint de 13,2 %.

Perspectives

Comme nous l'avons fait remarquer dans le chapitre 4, l'évolution des performances de nos dispositifs ne pourra se faire qu'avec une modification de la structure de notre dispositif. Toutefois, de nombreux groupes rapportent des diodes Phosphorescentes dans lesquelles l'IQE est de 100%,^{1,2} alors que les EQE dépassent rarement les 30%. Ceci indique que 100% des excitons se recombinent réellement dans l'EML, sont convertis en photons, mais que seulement 30% sont captés par le détecteur. Ainsi pour améliorer considérablement les performances la structure de la diode doit être revue, l'objectif étant de réussir à guider les photons hors du dispositif. Concernant les diodes non dopées le développement d'une architecture adaptée est à prévoir afin d'estimer les performances des différents matériaux.

La plateforme 4-SBF a montré un très bon potentiel concernant les applications PhOLEDs et a permis une étude structures/propriétés intéressante afin d'expliquer ces propriétés inattendues d'émission. La plateforme 1-SBF, qui n'a pour le moment jamais été étudiée, pourrait révéler des propriétés intéressantes.

L'étude structures/propriétés développée sur les dérivés 4-SBF a permis de comprendre finement le processus d'émission de ces composés. Le développement d'une nouvelle famille d'émetteurs fluorescents basés sur une émission excimérique peut voir le jour avec l'incorporation de polyaryles plus étendus comme le 4-phénanthrène-SBF (**4-Pht-SBF**). On peut également s'orienter vers la substitution des deux positions ortho du fluorène pour décaler la longueur d'onde d'émission des excimères, avec le 4,5-diphényl-SBF (**4,5-DPh-SBF**).

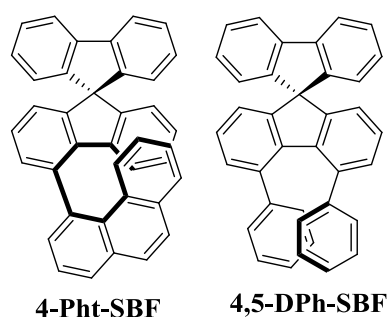


Figure 6 : Exemples d'amélioration de l'émission excimériques des 4-SBF

Avec la thèse du Dr. Maxime Romain et ces travaux, nous avons étudié et introduit principalement des groupements donneurs. Le développement de nouvelles matrices pour des applications PhOLEDs pourrait cette fois s'appuyer sur l'étude et l'introduction de nouveaux groupements accepteurs qui n'ont pas encore été reportés dans la littérature. Comme par

exemple l'unité oxyde d'acridophosphine (AP) ou encore l'unité oxyde de thiaphosphinine-acridophosphine (TPAP).

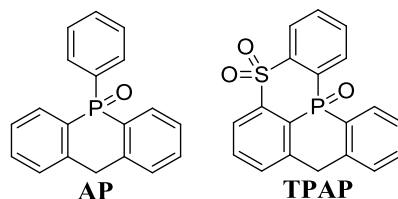


Figure 7 : Exemples de nouveaux groupements accepteurs

Aux vues des propriétés singulièrement différentes entre les unités PA, IA et QPTZ au sein des diverses molécules synthétisées dans l'équipe, il serait intéressant d'étudier plus en détail ces différentes unités. Pour cela, il est nécessaire de synthétiser les unités PA, IA et QPTZ seules afin d'observer leurs propriétés sans l'influence d'un groupement électrodéficient.

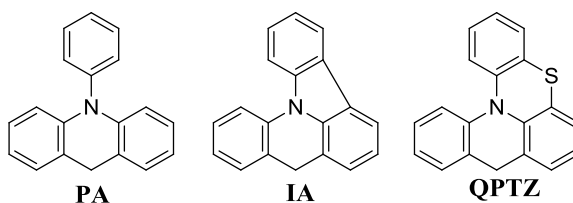


Figure 8 : Etudes sur les unités riches en électrons

Un travail préliminaire a déjà été effectué avec la synthèse des cétones respectives aux différentes unités. Les cétones montraient ainsi des propriétés totalement différentes suivant l'unité acceptrice (PA, IA ou QPTZ).

1. Xiao, L.; Su, S.-J.; Agata, Y.; Lan, H.; Kido, J., *Advanced Materials* **2009**, 21 (12), 1271-1274.
2. Wang, Q.; Ding, J.; Ma, D.; Cheng, Y.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F., *Advanced Functional Materials* **2009**, 19 (1), 84-95.

Annexes

Materials and methods

X Ray Diffraction: Crystal was picked up with a cryoloop and then frozen at 150 K under a stream of dry N₂ on a APEX II Bruker AXS diffractometer for X-ray data collection (Mo K α radiation, $\lambda = 0.71073$ Å).

Spectroscopic studies: Cyclohexane, Ethyl acetate, toluene, acetonitrile, THF, dichloromethane (analytical grade, VWR) were used without further purification. UV-visible spectra were recorded using a UV-Visible spectrophotometer SHIMADZU UV-1605. The energy gap was calculated from the absorption edge of the UV-vis absorption spectra in solution in cyclohexane, using the formula ΔE^{opt} (eV) = hc/λ , λ being the absorption edge (in meter). With $h = 6.6 \times 10^{-34}$ J.s (1eV = 1.6×10^{-19} J) and $c = 3.0 \times 10^8$ m.s⁻¹, this equation may be simplified as: ΔE^{opt} (eV) = 1237.5/ λ (in nm). Triplet energy level was calculated from the maximum of the first phosphorescence emission peak, and conversion in electron volt was obtained with the previous formula. Corrected emission spectra were recorded with a PTI spectrofluorometer (PTI-814 PDS, MD 5020, LPS 220B) or on a Horiba Jobin-Yvon spectrofluorometer (Fluorolog FL3-221). Quantum yields in solution (Φ_{sol}) were calculated relative to quinine sulfate ($\Phi_{\text{sol}} = 0.546$ in H₂SO₄ 1N). Φ_{sol} was determined according to the following equation,

$$\Phi_{\text{sol}} = \Phi_{\text{ref}} \times 100 \times \frac{(T_s \times A_r)}{(T_r \times A_s)} \times \left(\frac{n_s}{n_r}\right)^2$$

where, subscripts s and r refer respectively to the sample and reference. The integrated area of the emission peak in arbitrary units is given as T, n is the refracting index of the solvent ($n_s = 1.426$ for cyclohexane) and A is the absorbance. 3 solutions of different concentration of the sample ($A < 0.1$) and 3 solutions of the reference (quinine sulfate) were prepared. The quinine sulfate concentration was chosen so as the absorption of the reference and the substrate were the same at the excitation wavelength. 3 quantum yields were then calculated at this wavelength and the average value is reported. IR spectra were recorded on a Bruker Vertex 70 using a diamond crystal MIRacle ATR (Pike). Thin films were prepared by spin-coating 300 μ L of solution of THF (10 g/L) on a sapphire plate (10 mm \times 10 mm) at 2500 rpm on a Süss MicroTech Labspin 6.

Fluorescence intensity decays were obtained by the time-correlated single-photon counting (TCSPC) method with femtosecond laser excitation using a Spectra-Physics set-up composed of a Titanium Sapphire Tsunami laser pumped by a doubled YAG laser Millennia. Light pulses at 900 nm were selected by optoacoustic crystals at a repetition rate of 4 MHz, and the third harmonics at 300 nm was obtained through non-linear crystals. Fluorescence photons were detected through a monochromator by means of a Hamamatsu MCP R3809U photomultiplier. The time-to-amplitude converter was purchased from Tennelec. The fluorescence data were analyzed by a nonlinear least-squares global method using the Globals software package developed at the Laboratory for Fluorescence Dynamics at the University of Illinois, Urbana-Champaign.

Electrochemical studies: Electrochemical experiments were performed under argon atmosphere using a Pt disk electrode (diameter 1 mm), the counter electrode was a vitreous carbon rod and the reference electrode was a silver wire in a 0.1M AgNO₃ solution in CH₃CN. Ferrocene was added to the electrolyte solution at the end of a series of experiments. The ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc⁺) couple served as internal standard. The three electrodes cell was connected to a PAR Model 273 potentiostat/galvanostat (PAR, EG&G, USA) monitored with the EChem Software. Activated Al₂O₃ was added in the electrolytic solution to remove excess moisture. For a further comparison of the electrochemical and optical properties, all

potentials are referred to the SCE electrode that was calibrated at -0.405 V vs. Fc/Fc^+ system. Following the work of Jenekhe,¹ we estimated the electron affinity (EA) or lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and the ionisation potential (IP) or highest occupied molecular orbital (HOMO) from the redox data. The LUMO level was calculated from: $\text{LUMO (eV)} = -[\text{E}_{\text{onset}}^{\text{red}} (\text{vs SCE}) + 4.4]$ and the HOMO level from: $\text{HOMO (eV)} = -[\text{E}_{\text{onset}}^{\text{ox}} (\text{vs SCE}) + 4.4]$, based on an SCE energy level of 4.4 eV relative to the vacuum. The electrochemical gap was calculated from: $\Delta E^{\text{el}} = |\text{HOMO-LUMO}|$ (in eV).

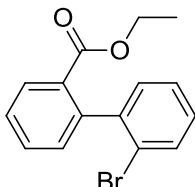
Theoretical modeling: Full geometry optimization with Density Functional Theory (DFT)^{2,3} and Time-Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) calculations were performed with the hybrid Becke-3 parameter exchange^{4,5,6} functional and the Lee-Yang-Parr non-local correlation functional⁷ (B3LYP) implemented in the Gaussian 09 (Revision B.01) program suite⁸ using the 6-311G+(d,p) or 6-311G(d,p) basis set and the default convergence criterion implemented in the program. The figures were generated with GaussView 5.0. The computed triplet adiabatic S_0 to T_1 excitation energies were calculated from the difference between the total energy of the molecule in their respective singlet and triplet states.

Thermal analysis: ThermoGravimetric Analysis (TGA) was carried out by using TA SDT Q600 instrument, at the Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes. TGA curves were measured at $10^\circ\text{C}/\text{min}$ from 0 to 600°C . Differential scanning calorimetry (DSC) was carried out by using NETZSCH DSC 200 F3 instrument equipped with an intracooler. DSC traces were measured at $10^\circ\text{C}/\text{min}$ and 2 or 3 heating/cooling cycles were successively carried out and the glass transition T_g was determined from the 2nd heating cycle.

Device fabrication and characterisation: OLEDs based on a multilayer structure have been fabricated onto patterned ITO coated glass substrates from XinYan Tech (thickness: 100 nm and sheet resistance: less of $20 \Omega/\text{sq}$). The organic materials (from Aldrich and Lumtec) are deposited onto the ITO anode by sublimation under high vacuum ($< 10^{-6}$ Torr) at a rate of $0.2 - 0.3$ nm/s. The structure of the device is the following: ITO/CuPc(10 nm)/NPB (40 nm)/TCTA (10 nm)/ 4-Ph-SBF or SBF:dopant (20 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1.2 nm)/Al (100 nm). In this device, ITO is used as the anode, CuPc (copper phthalocyanine) is the hole injecting layer, NPB (N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine) is the hole-transporting layer, TCTA (4,4',4''-Tris(carbazol-9-yl)-triphenylamine) is the electron/exciton blocking layer, TPBi (1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzene) is both the electron transporting layer and the hole blocking layer and a thin film of lithium fluoride covered with aluminum is the cathode. Ir(PPy)₃ and FIrpic are used as dopant for green and blue OLEDs respectively. The entire device is fabricated in the same run without breaking the vacuum. In this study, the thicknesses of the different organic layers were kept constant for all the devices. The active area of the devices defined by the overlap of the ITO anode and the metallic cathode was 0.3 cm^2 . The current-voltage-luminance (I-V-L) characteristics of the devices were measured with a regulated power supply (Laboratory Power Supply EA-PS 3032-10B) combined with a multimeter and a 1 cm^2 area silicon calibrated photodiode (Hamamatsu). The spectral emission was recorded with a SpectraScan PR650 spectrophotometer. All the measurements were performed at room temperature and at ambient atmosphere with no further encapsulation of devices.

Experimental procedures

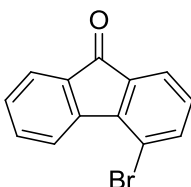
ethyl 2'-bromo-[1,1'-biphenyl]-2-carboxylate



1-bromo-2-iodobenzene (2.015 g, 7.123 mmol), (2-(ethoxycarbonyl)phenyl)boronic acid (1.778 g, 9.165 mmol, 1.29 eq), K_2CO_3 (4.830 g, 34.95 mmol, 4.91 eq) and $Pd(dppf)Cl_2$ ¹ (0.172 g, 0.211 mmol, 0.03 eq) were dissolved in dry toluene (20 mL). The mixture was warmed to 100°C and stirred overnight. After cooling to room temperature, water (50 mL) was added, and organic layer was extracted three times with dichloromethane (3x30 mL). The combined organic extracts were dried over magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel (light petroleum/ethyl acetate 95/5) to afford a colorless oil (1.411 g, 4.630 mmol), [column conditions: Silica cartridge 24 g (Serlabo); solid deposit on Celite®; $\lambda_{\text{detection}}$: (254 nm, 280 nm); ethylacetate in light petroleum (5/95) at 18 mL/min; collected fraction: 10-25 min]. Yield: 65 %.

- 1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.04 (ddd, $J = 7.7, 1.5, 0.5$ Hz, 1H, ArH), 7.66 – 7.57 (m, 2H, ArH), 7.50 (td, $J = 7.6, 1.4$ Hz, 1H, ArH), 7.41 – 7.34 (m, 1H, ArH), 7.30 – 7.21 (m, 3H, ArH), 4.15 – 4.04 (m, 2H, CH_2), 1.04 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_3)
- ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 167.2 (C=O), 143.5 (C), 142.5 (C), 132.5 (CH), 132.2 (CH), 131.5 (CH), 131.2 (C), 130.8 (CH), 130.6 (CH), 129.1 (CH), 128.4 (CH), 127.5 (CH), 123.5 (C), 61.3 (CH_2), 14.0 (CH_3)
- HRMS calculated for $C_{15}H_{13}O_2BrNa$: 326.9996, found 326.9995 $[M+Na]^+$

4-bromo-9H-fluoren-9-one



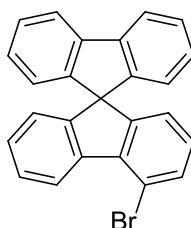
Ethyl 2'-bromo-[1,1'-biphenyl]-2-carboxylate (1.016 g, 3.329 mmol) was dissolved in methanesulfonic acid (10 mL). The mixture was warmed to 100°C, for two hour. The hot mixture was poured in cold water (100 mL) and crude product was extracted with

¹ $Pd(dppf)Cl_2$: [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene]palladium(II) dichloride complex with dichloromethane

dichloromethane (3x30 mL). The combined organic extracts were dried over magnesium sulfate; filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by recrystallisation in ethanol to afford a yellow solid (0.858 g, 3.311 mmol). Yield: 100 %.

- m.p (ethanol): 125-126°C, litt: 127-128°C².
- ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ: 8.40 (dt, *J* = 7.7, 0.8 Hz, 1H, ArH), 7.71 (ddd, *J* = 7.3, 1.3, 0.7 Hz, 1H, ArH), 7.69 – 7.57 (m, 3H, ArH), 7.41 (td, *J* = 7.5, 0.9 Hz, 1H), 7.21 (dd, *J* = 8.0, 7.3 Hz, 1H, ArH)
- ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ: 192.6 (C), 144.2 (C), 142.8 (C), 139.9 (CH), 137.2 (C), 135.2 (CH), 134.6 (C), 130.7 (CH), 130.1 (CH), 124.7 (CH), 124.0 (CH), 123.4 (CH), 118.0 (C)
- HRMS calculated for C₁₃H₈OBr 258.9758, found 258.9758 [M+H]⁺

4-bromo-9,9'-spirobi[fluorene] ³



Pathway n°1:

2,2'-dibromo-1,1'-biphenyl (3.03 g, 9.70 mmol) was dissolved in dry THF (40 mL) under argon atmosphere, cooled at -78°C, and stirred during 10 minutes at this temperature. A 2.5M n-BuLi solution in THF (4.31 mL, 10.78 mmol, 1.11 eq) was then slowly injected via a syringe, at -78°C. The resulting yellow mixture was stirred at the same temperature for 30 min. 9-fluorenone (2.03 g, 11.24 mmol, 1.16 eq) in dry THF (35 mL) was then added dropwise, the mixture was stirred for another 30 min at -78°C, and allows warming up to room temperature gradually overnight. Saturated brine solution (10 mL) was added, and the mixture was extracted twice with ethyl acetate (2x30 mL). The combined organic extracts were dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure.

Without other purification, the crude was dissolved into a mixture of acetic acid/hydrochloric acid (50 mL/5 mL) and warmed at 70°C during 2 h under stirring. Then, the mixture was poured into water/ice (200 mL), and the solution was neutralized with solid sodium hydroxide until pH reach 7. Then, the organic layer was extracted three times with dichloromethane (3x50 mL). The combined organic extracts were dried over magnesium

² France, H.; *J. Chem. Soc.*, **1938**, 1364-75

³ Jiang, Z.; Yao, H.; Zhang, Z.; Yang, C.; Liu, Z.; Tao, Y.; Qin, J.; Ma, D.; *Org. Lett.*, **2009**, 11, 2607-2610

sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel (light petroleum) to afford a colorless solid (2.84 g, 7.19 mmol). [column conditions: Silica cartridge 24 g (Serlabo); solid deposit on Celite®; $\lambda_{\text{detection}}$: (254 nm and 280 nm); light petroleum at 18 mL/min; collected fraction: 15-35 min]. Yield: 75%.

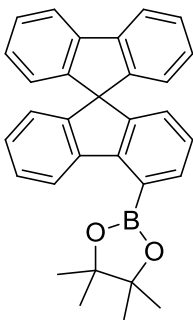
Pathway n°2:

2-bromo-1,1'-biphenyl (0.780 g, 3.346 mmol) was dissolved in dry THF (30 mL) under argon atmosphere, cooled to -78°C and stirred during 10 minutes at this temperature. A 2.5M n-BuLi solution in THF (1.47 mL, 3.675 mmol, 1.10 eq) was then slowly injected via a syringe, at -78°C. The resulting yellow mixture was stirred at the same temperature for one hour. 4-bromo-9H-fluoren-9-one (**2**) (1.00 g, 3.860 mmol, 1.15 eq) in solution in dry THF (35 mL) was then added dropwise, the mixture was stirred for another 30 min at -78°C, and allows warming up to room temperature gradually overnight. Saturated brine solution (10 mL) was added, and the mixture was extracted twice with dichloromethane (2x30 mL). The combined organic extracts were dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure.

Without other purification, the crude was dissolved into a mixture of acetic acid/hydrochloric acid (50 mL/5 mL) and warmed at 70°C during 2 h under stirring. Then, the mixture was poured into water/ice (200 mL), and the solution was neutralized with solid sodium hydroxide until pH reach 7. Then, the organic layer was extracted three times with dichloromethane (3x50 mL). The combined organic extracts were dried over magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel (light petroleum) to afford a colorless solid (2.84 g, 7.19 mmol). [column conditions: Silica cartridge 24 g (Serlabo); solid deposit on Celite®; $\lambda_{\text{detection}}$: (254 nm and 280 nm); light petroleum at 18 mL/min; collected fraction: 15-35 min]. Yield: 75%.

- mp: 148-150°C
- ^1H NMR (300Mhz, CDCl_3) δ : 8.66 (d, J = 8.1, 1H, ArH), 7.83 (d, J = 7.5, 2H, ArH), 7.50 (dd, J = 8.1, 0.9 Hz, 1H, ArH), 7.44-7.35 (m, 3H, ArH), 7.19-7.09 (m, 3H, ArH), 6.94 (t, J = 7.5 Hz, 1H, ArH), 6.72 (m, 3H, ArH), 6.64 (d, J = 7.5, 1H, ArH)
- ^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3): δ 151.7 (C), 149.1 (C), 148.5 (C), 141.9 (C), 141.1 (C), 140.1 (C), 132.8 (CH), 128.7 (CH), 128.6 (CH), 128.10 (CH), 128.07 (CH), 127.6 (CH), 124.2 (CH), 124.0 (CH), 123.7 (CH), 123.1 (CH), 120.2 (CH), 116.9 (C), 66.0 (C spiro)

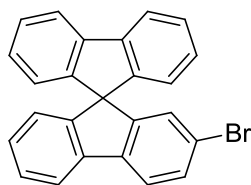
2-(9,9'-spirobi[fluoren]-4-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane



4-bromo-9,9'-spirobi[fluorene] (0.501 g, 1.265 mmol) was dissolved in dry THF (15 mL) under Argon. A 2.5M THF solution of *n*-BuLi (0.61 mL, 1.518 mmol, 1.2 eq) was added dropwise into the solution at -78°C via syringe. The resulting pink mixture was stirred at the same temperature for 1 h, and then 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (0.35 mL, 1.708 mmol, 1.35 eq) was added in one portion. The resulting mixture was stirred for another 30 min at -78°C, and allowed warming to room temperature gradually and stirred overnight. Brine (10 mL) was added, and the mixture was extracted three times with dichloromethane (3x30 mL). The combined organic layer were dried over sodium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel (light petroleum/dichloromethane, 75/25) to afford a white solid (0.411 g, 0.929 mmol). Yield: 74 %.

- m.p: 223 °C
- IR (ATR, cm⁻¹): ν = 555, 577, 625, 636, 648, 669, 683, 727, 758, 787, 806, 837, 858, 958, 983, 1005, 1032, 1072, 1090, 1124, 1141, 1209, 1232, 1271, 1286, 1311, 1346, 1378, 1412, 1446, 1479, 1589, 2931, 2978, 3039, 3057
- ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.79 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, ArH), 7.85-7.81 (m, 3H, ArH), 7.39-7.33 (m, 3H, ArH), 7.12-7.06 (m, 4H, ArH), 6.79-6.77 (dd, *J* = 7.5, 1.5 Hz, 1H, ArH), 6.74-6.69 (m, 3H, ArH), 1.52 (s, 12H, CH₃)
- ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 149.7 (C), 149.6 (C), 149.4 (C), 147.0 (C), 143.5 (C), 142.4 (C), 136.4 (CH), 128.4 (2xCH, seeing from DEPT), 128.3 (CH), 128.1 (CH), 127.20 (CH), 126.9 (CH), 124.8 (CH), 124.3 (CH), 124.0 (CH), 120.7 (CH), 84.8 (C), 66.2 (C spiro), 25.4 (CH₃)
- HRMS calculated for C₃₁H₂₈O₂B: 443.2182, found: 443.2179 [M+H]⁺

2-bromo-9,9'-spirobi[fluorene] ⁴



2-bromo-1,1'-biphenyl (2.16 g, 9.27 mmol, 1.15 eq) was dissolved in dry THF (40 mL) under argon atmosphere, cooled at -78°C, and stirred during 10 minutes at this temperature. A 2.5M n-BuLi solution in THF (4.31 mL, 10.78 mmol, 1.34 eq) was then slowly injected via a syringe, at -78°C. The resulting yellow mixture was stirred at the same temperature for 30 min. 2-bromo-9H-fluoren-9-one (2.08 g, 8.03 mmol) in dry THF (35 mL) was then added dropwise, and the mixture was stirred for another 30 min at -78°C, and allows warming up to room temperature gradually and stirred overnight. Saturated brine solution (10 mL) was added, and the mixture was extracted twice with ethyl acetate (2x30 mL). The combined organic extracts were dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure.

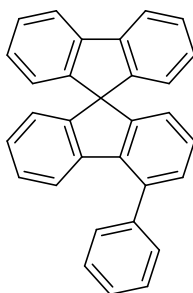
Without other purification, the crude was dissolved into a mixture of acetic acid/hydrochloric acid (50 mL/5 mL) and warmed at 70°C during 2 h under stirring. Then, the mixture was poured into water/ice (200mL), and the solution was neutralized with solid sodium hydroxide until pH reach 7. Then the organic layer was extracted three times with dichloromethane (3x50 mL). The combined organic extracts were dried over magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel (light petroleum/dichloromethane 95/5) to afford a colorless solid (2.14 g). [column conditions: Silica cartridge 40 g (Serlabo); solid deposit on Celite®; $\lambda_{\text{detection}}$: (254 nm, 280 nm); light petroleum/dichloromethane at 25 mL/min; collected fraction: 18-42 min]. Yield: 67%.

- m.p: 168-170°C (lit. 160 °C)⁵;
- ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.89 (m, 3H, ArH), 7.76 (d, J= 8.1 Hz, 1H, ArH), 7.52 (dd, J = 8.1, 1.8 Hz; 1H, ArH), 7.42 (m, 3H, ArH), 7.15 (m, 3H, ArH), 6.87 (m, 1H, ArH), 6.71 (m, 3H, ArH)
- ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 151.5 (C), 149.1 (C), 148.5 (C), 142.4 (C), 141.4 (C), 141.3 (C), 131.4 (CH), 128.8 (CH), 128.6 (CH), 128.54 (CH), 128.48 (CH), 127.6 (CH), 124.37 (CH), 124.35 (CH), 122.1 (CH), 121.8 (C), 120.8 (2xCH see from HSQC), 66.4 (C spiro)

4 Winter-Werner, B.; Diederich, F.; Gramlich, V.; *Helv. Chim. Acta*, 1996, 79, 1338-1360

5 Jeon, S. O. ; Yook, K. S.; Joo, C. W.; Son, H. S.; Lee, J. Y.; *Thin Solid Films*; 2010, 518, 3716-3720

4-phenyl-9,9'-spirobi[fluorene] (4-Ph-SBF)



4-bromo-9,9'-spirobi[fluorene] (0.772 g, 1.95 mmol, 1 eq), phenylboronic acid (0.325 g, 2.67 mmol, 1.37 eq), potassium carbonate (1.75 g, 12.62 mmol, 6.47 eq), Pd(dppf)Cl₂ (0.081 g, 0.1 mmol, 0.05 eq) were dissolved in dry DMF (20 mL). The mixture was warmed to 150°C and stirred overnight. After cooling to room temperature, saturated solution of ammonium chloride (50 mL) was added, and organic layer was extracted three times with dichloromethane (3 × 30 mL) and washed with brine (3 × 30 mL). The combined organic extracts were dried over magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel (light petroleum) to afford a colorless solid (0.70 g). [column conditions: Silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; λ_{detection}: (254 nm, 280 nm); light petroleum at 20 mL/min; collected fraction: 15-22 min. Yield: 91%.

- m.p: 206°C
- IR (ATR, cm⁻¹): ν = 571, 615, 638, 654, 696, 731, 746, 1026, 1283, 1415, 1444, 1587, 3004, 3016, 3051
- ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.85 (d, J= 7.8, 2H, ArH), 7.64-7.49 (m, 5H, ArH), 7.39 (td, J= 7.5, 0.9 Hz, 2H, ArH), 7.22-7.10 (m, 4H, ArH), 7.04 (m, 3H, ArH), 6.81 (d, J= 7.8 Hz, 2H, ArH), 6.71 (m, 2H, ArH)
- ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 150.0 (C), 149.7 (C), 149.6 (C), 142.4 (C), 142.2 (C), 141.5 (C), 139.2 (C), 138.6 (C), 130.3 (CH), 129.8 (CH), 129.1 (CH), 128.4 (CH), 128.3 (CH), 128.2 (CH), 128.0 (CH), 127.9 (CH), 127.8 (CH), 124.3 (CH), 124.2 (CH), 123.6 (CH), 123.3 (CH), 120.7 (CH), 66.2 (C spiro)
- HRMS calculated for C₃₁H₂₁ 393.1643, found 393.1638 [M+H]⁺
- Elemental analysis calculated for C₃₁H₂₀: C, 94.86%; H, 5.14%. Found: C 94.29%; H 5.26%
- λ_{abs} [nm] (ε[10⁴.L.mol⁻¹.cm⁻¹]) = 297 (0.7), 308 (1.4)

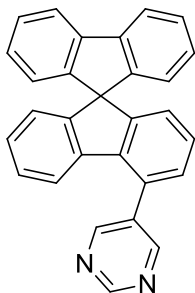
First general procedure for Suzuki coupling for 2-Ph-SBF, 4-3Py-SBF, 4-4Py-SBF, 2-4Py-SBF, 4-5Pm-SBF and 2-5Pm-SBF

9,9'-spirobi[fluorene] brominated compound (1 eq), boronic acid compound (1.3 eq), K₂CO₃ (5 eq) and Pd(dppf)Cl₂⁶ (0.05 eq) were dissolved in dry DMF (30 mL). The mixture was warmed to 150°C and stirred overnight. After cooling to room temperature, saturated solution of chloride ammonium (50 mL) was added, and organic layer was extracted three times with dichloromethane (3x30 mL) and washed with brine (3x30 mL). The combined

⁶ Pd(dppf)Cl₂ : [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene]palladium(II) dichloride complex with dichloromethane

organic extracts were dried over magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel.

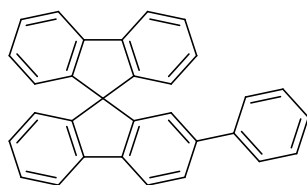
5-(9,9'-spirobi[fluoren]-4-yl)pyrimidine (4-5Pm-SBF)



5-(9,9'-spirobi[fluoren]-4-yl)pyrimidine was synthesized according to the general coupling procedure between 4-bromo-9,9'-spirobi[fluorene] (**1**) (0.808 g, 2.045 mmol), pyrimidin-5-ylboronic acid (0.333 g, 2.688 mmol, 1.31 eq), K₂CO₃ (2.800 g, 20.260 mmol, 9.91 eq), Pd(dppf)Cl₂ (0.088 g, 0.108 mmol, 0.05 eq) dissolved in dry DMF (50 mL). The residue was purified by flash chromatography on silica gel (light petroleum/ethyl acetate 85/15) to afford a colorless solid (0.759 mg, 1.924 mmol) [column conditions: Silica cartridge 12 g (Serlabo); solid deposit on Celite®; $\lambda_{\text{detection}}$: (254 nm, 280 nm); ethyl acetate in light petroleum (85/15) at 20 mL/min; collected fraction: 8-17 min]. Yield: 94%.

- mp: 167°C
- IR (ATR, cm⁻¹) ν = 593, 646, 723, 752, 908, 1030, 1157, 1282 1405, 1444, 1545, 3020, 3072
- ¹H NMR (300Mhz, CD₂Cl₂): δ 9.36 (s, 1H, ArH), 9.04 (s, 2H, ArH), 7.89 (m, 2H, ArH), 7.41 (td, J = 7.5, 1.2 Hz, 2H, ArH), 7.22-7.01 (m, 7H, ArH), 6.76 (m, 3H, ArH), 6.68 (s, 1H, ArH)
- ¹³C NMR (75MHz, CD₂Cl₂): δ 158.6 (CH), 157.4 (CH), 150.7 (C), 149.9 (C), 149.0 (C), 142.5 (C), 141.3 (C), 139.7 (C), 135.1 (C), 130.8 (C), 130.7 (CH), 128.7 (CH), 128.53 (CH), 128.48 (CH), 128.3 (CH), 128.2 (CH), 124.9 (CH), 124.7 (CH), 124.3 (CH), 123.0 (CH), 120.8 (CH), 66.24 (C spiro)
- HRMS calculated for C₂₉H₁₉N₂ 395.1542, found 395.1542 [M+H]⁺
- Elemental analysis calculated for C₂₉H₁₈N₂: C, 88.30 %; H, 4.60 %; N, 7.10 %. Found: C, 87.81 %; H, 4.81 %; N, 6.81 %
- λ_{abs} [nm] (ϵ [10⁴.L.mol⁻¹.cm⁻¹]) = 297 (0.5), 308 (0.6)

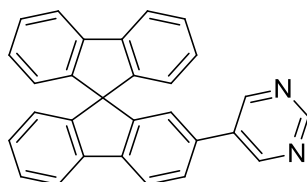
2-phenyl-9,9'-spirobi[fluorene] (2-Ph-SBF)



2-phenyl-9,9'-spirobi[fluorene] was synthesized according to the general procedure between 2-bromo-9,9'-spirobi[fluorene] (**2**) (0.751 g, 1.901 mmol), phenylboronic acid (0.304 g, 2.488 mmol, 1.31 eq), K_2CO_3 (1.227 g, 8.883 mmol, 4.67 eq), $Pd(dppf)Cl_2$ (0.061 g, 0.076 mmol, 0.04 eq) dissolved in xylenes (20 mL). The residue was purified by flash chromatography on silica gel (light petroleum/dichloromethane 9/1) to afford a colorless solid (0.581 g, 1.482 mmol), [column conditions: Silica cartridge 24 g (Serlabo); solid deposit on Celite®; $\lambda_{\text{detection}}$: (254 nm, 280 nm); dichloromethane in light petroleum (9/1) at 20 mL/min; collected fraction: 35-45 min]. Yield: 78 %.

- m.p: 100-108 °C
- IR (ATR, cm^{-1}) ν = 476, 494, 617, 634, 650, 692, 727, 748, 829, 1020, 1155, 1280, 1444, 1597, 3014, 3059
- 1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.96 (dd, J = 8.0, 0.6 Hz, 1H, ArH), 7.93 – 7.88 (m, 3H, ArH), 7.66 (dd, J = 8.0, 1.7 Hz, 1H, ArH), 7.45 – 7.36 (m, 5H, ArH), 7.35 – 7.20 (m, 3H, ArH), 7.13 (td, J = 7.5, 1.1 Hz, 3H, ArH), 6.94 (dd, J = 1.7, 0.6 Hz, 1H, ArH), 6.78 – 6.72 (m, 2H, ArH), 6.72 – 6.67 (m, 1H, ArH)
- ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 150.1 (C), 149.7 (C), 149.2 (C), 142.4 (C), 142.0 (C), 141.7 (C), 141.4 (C), 141.3 (C), 129.1 (CH), 128.40 (2xCH⁷), 128.38 (CH), 128.37 (CH), 127.8 (CH), 127.43 (CH), 127.38 (CH), 124.4 (CH), 124.3 (CH), 123.0 (CH), 121.0 (CH), 120.8 (CH), 120.7 (CH), 66.6 (C spiro)
- HRMS calculated for $C_{31}H_{21}$ 393.1643, found 393.1646 $[M+H]^+$
- Elemental analysis calculated for $C_{31}H_{20}$: C, 94.86 %; H, 5.14 %. Found: C, 94.93 %; H, 5.24 %
- λ_{abs} [nm] ($\epsilon[10^4 \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}]$) = 297 (2.4), 308 (2.2), 319 (1.6)

5-(9,9'-spirobi[fluoren]-2-yl)pyrimidine (2-5Pm-SBF)



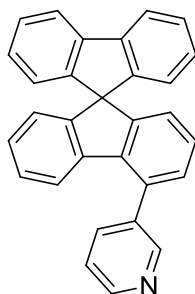
5-(9,9'-spirobi[fluoren]-2-yl)pyrimidine was synthesized according to the general procedure between 2-bromo-9,9'-spirobi[fluorene] (**2**) (0.749 g, 1.897 mmol), pyrimidin-5-ylboronic acid (0.312 g, 2.519 mmol, 1.33 eq), K_2CO_3 (1.226 g, 8.872 mmol, 4.68 eq), $Pd(dppf)Cl_2$ (0.059 g, 0.073 mmol, 0.04 eq) dissolved in dry DMF (20 mL). The residue was

⁷ In the light of the protons assignment of **2-5Pm-SBF**, we believe that 2 carbons are present at 128.40.

purified by flash chromatography on silica gel (light petroleum/ethyl acetate 8/2) to afford a colorless solid (0.5743 g, 1.456 mmol) [column conditions: Silica cartridge 24 g (Serlabo); solid deposit on Celite®; $\lambda_{\text{detection}}$: (254 nm, 280 nm); ethyl acetate in light petroleum (8/2) at 20 mL/min; collected fraction: 34-50 min]. Yield (77 %).

- m.p: 197-198°C
- IR (ATR, cm^{-1}) ν = 491, 604, 619, 636, 721, 731, 750, 833, 862, 1018, 1105, 1153, 1186, 1267, 1400, 1414, 1446, 1554, 3016, 3039, 3053
- ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.94 (s, 1H, ArH), 8.67 (s, 2H, ArH), 7.93 (dd, J = 7.9, 0.6 Hz, 1H, ArH), 7.87 – 7.83 (m, 1H, ArH), 7.83 – 7.79 (m, 2H, ArH), 7.56 (dd, J = 7.9, 1.7 Hz, 1H, ArH), 7.37 – 7.26 (m, 3H, ArH), 7.06 (dtd, J = 10.2, 7.5, 1.1 Hz, 3H, ArH), 6.86 (dd, J = 1.7, 0.6 Hz, 1H, ArH), 6.68 – 6.60 (m, 3H, ArH)
- ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 157.8 (CH), 155.2 (CH), 150.7 (C), 149.7 (C), 148.8 (C), 143.2 (C), 142.4 (C), 141.4 (C), 134.53 (C), 134.45 (C), 129.0 (CH), 128.6 (CH), 128.5 (2xCH seen from HSQC), 127.3 (CH), 124.42 (CH), 124.35 (CH), 122.9 (CH), 121.6 (CH), 121.1 (CH), 120.8 (CH), 66.6 (C spiro)
- HRMS calculated for $\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{N}_2$ 395.1548, found 395.1548 $[\text{M}+\text{H}]^+$
- λ_{abs} [nm] (ϵ [$10^4 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]) = 296 (2.5), 308 (2.5), 320 (1.8)

3-(9,9'-spirobi[fluoren]-4-yl)pyridine (4-3Py-SBF)

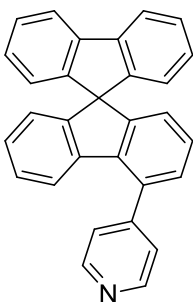


3-(9,9'-spirobi[fluoren]-4-yl)pyridine (**4-3Py-SBF**) was prepared according to the general procedure between 4-bromo-9,9'-spirobi[fluorene] (0.700 g, 1.779 mmol), 3-pyridylboronic acid (0.328 g, 2.668 mmol, 1.50 eq), K_2CO_3 (2.610 g, 18.884 mmol, 10.61 eq), $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (0.087 g, 0.107 mmol, 0.06 eq) and DMF (60 mL). The residue was purified by flash chromatography on silica gel (light petroleum/ethyl acetate 8/2) to afford a colorless solid (0.602 g, 1.530 mmol), [column conditions: Silica cartridge 24 g (Serlabo); solid deposit on Celite®; $\lambda_{\text{detection}}$: (254 nm, 280 nm); dichloromethane in ethyl acetate (8/2) at 25 mL/min; collected fraction: 9-18 min]. Yield: 86 %.

- mp: 146°C
- IR (ATR, cm^{-1}): ν = 615, 646, 711, 727, 739, 750, 764, 783, 800, 818, 872, 920, 949, 1003, 1022, 1078, 1107, 1153, 1253, 1282, 1398, 1427, 1444, 1471, 1562, 1581, 1599, 3016, 3041

- ^1H NMR (300MHz, CD_2Cl_2): δ 8.86 (d, J = 1.5 Hz, 1H, ArH), 8.75 (dd, J = 4.8, 1.2 Hz, 1H, ArH), 7.97 (dt, J = 7.8, 2.1 Hz, 1H, ArH), 7.89 (dt, J = 7.8, 0.6 Hz, 2H, ArH), 7.55-7.50 (m, 1H, ArH), 7.40 (dt, J = 7.5, 1.2 Hz, 2H, ArH), 7.25-7.11 (m, 4H, ArH), 7.09-6.99 (m, 3H, ArH), 6.76 (d, J = 7.5 Hz, 2H, ArH), 6.71 (dd, J = 7.2, 1.8 Hz, 1H, ArH), 6.66 (m, 1H, ArH)
- ^{13}C NMR (75MHz, CD_2Cl_2): δ 150.5 (CH), 150.3 (C), 149.8 (C), 149.6 (CH), 149.3 (C), 142.4 (C), 141.8 (C), 139.5 (C), 137.2 (CH), 137.1 (C), 134.7 (C), 130.6 (CH), 128.4 (2xCH, seen from HSQC), 128.3 (CH), 128.1 (CH), 127.9 (CH), 124.4 (CH), 124.3 (CH), 124.1 (CH), 123.9 (CH), 123.3 (CH), 120.8 (CH), 66.2 (C spiro)
- HRMS calculated for $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}$: 394.1596, found: 394.1589 $[\text{M}+\text{H}]^+$
- λ_{abs} [nm] ($\epsilon[10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]$) = 297 (0.9), 308 (1.4)

4-(9,9'-spirobi[fluoren]-5-yl)pyridine (4-4Py-SBF)

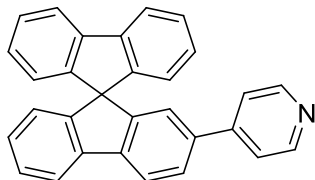


4-(9,9'-spirobi[fluoren]-4-yl)pyridine (**4-4Py-SBF**) was prepared according to the general procedure between 4-bromo-9,9'-spirobi[fluorene] (0.7453 g, 1.885 mmol), 4-pyridylboronic acid (0.3524 g, 2.867 mmol, 1.52 eq), $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (0.0877 g, 0.107 mmol, 0.05 eq), K_2CO_3 (2.64 g, 19.102 mmol, 10.13 eq), DMF (55 mL). The residue was purified by flash chromatography on silica gel (light petroleum/ethyl acetate 8/2) to afford a colorless solid (0.660 g, 1.677 mmol), [column conditions: Silica cartridge 12 g (Serlabo); solid deposit on Celite®; $\lambda_{\text{detection}}$: (254 nm, 280 nm); ethyl acetate in light petroleum (2/8) at 30 mL/min; collected fraction: 5-15 min. Yield: 89%.

- mp: 188-189°C
- IR (ATR, cm^{-1}): ν = 505, 569, 596, 615, 638, 646, 654, 684, 727, 741, 752, 768, 804, 833, 991, 1030, 1157, 1214, 1282, 1403, 1444, 1475, 1542, 1583, 1599, 1676, 3010, 3026, 3053, 3064
- ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.78 (dd, J = 6, 1.5 Hz, 2H, ArH), 7.89 (dt, J = 7.5, 1.2 Hz, 2H, ArH), 7.58 (dd, J = 6, 1.5 Hz, 2H, ArH), 7.41 (dt, J = 7.5, 0.9 Hz, 2H, ArH), 7.02-7.21 (m, 7H, ArH), 6.75 (dt, J = 7.5, 0.9 Hz, 2H, ArH), 6.71 (dd, J = 6.3, 2.4 Hz, 1H, ArH), 6.66 (m, 1H, ArH)
- ^{13}C NMR (75MHz, CD_2Cl_2): δ 150.7 (CH), 150.4 (C), 149.8 (C), 149.3 (C), 149.2 (C), 142.4 (C), 141.5 (C), 138.7 (C), 135.6 (C), 129.9 (CH), 128.47 (CH), 128.45 (2xCH, seen from HSQC), 128.1 (CH), 127.9 (CH), 124.9 (CH), 124.4 (CH), 124.32 (2xCH, seen from DEPT), 123.4 (CH), 120.78 (CH), 66.18 (C spiro)

- HRMS calculated for C₃₀H₂₀N: 394.1596, found: 394.1590 [M+H]⁺
- λ_{abs} [nm] (ϵ [10⁴ L.mol⁻¹.cm⁻¹]) = 297 (0.7), 308 (1.2)

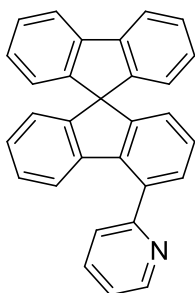
4-(9,9'-spirobi[fluoren]-2-yl)pyridine (2-4Py-SBF)



4-(9,9'-spirobi[fluoren]-2-yl)pyridine (**2-4Py-SBF**) was prepared according to the general procedure between 2-bromo-9,9'-spirobi[fluorene] (0.7498 g, 1.897 mmol), 4-pyridylboronic acid (0.3261 g, 2.653 mmol, 1.40 eq), K₂CO₃ (1.78 g, 12.879 mmol, 6.79 eq), Pd(dppf)Cl₂ (0.0784 g, 0.096 mmol, 0.05 eq), DMF (20 mL). The residue was purified by flash chromatography on silica gel (light petroleum/ethyl acetate 9/1) to afford a colorless solid (0.610 g, 1.554 mmol), [column conditions: Silica cartridge 24 g (Serlabo); solid deposit on Celite®; $\lambda_{\text{detection}}$: (254 nm, 280 nm); ethyl acetate in light petroleum (1/9) at 35 mL/min; collected fraction: 10-20 min. Yield: 82 %.

- mp: 140°C
- IR (ATR, cm⁻¹): ν = 526, 552, 617, 660, 698, 729, 752, 777, 814, 1005, 1068, 1105, 1153, 1405, 1446, 1544, 1593, 3053, 3061
- ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 8.51 (d, J= 4.8 Hz, 2H, ArH), 7.94 (dd, J= 7.8, 0.6 Hz, 1H, ArH), 7.86 (tt, J= 7.5, 0.6 Hz, 3H, ArH), 7.66 (dd, J= 8.1, 1.8 Hz, 1H, ArH), 7.41-7.33 (m, 3H, ArH), 7.24 (dd, J= 6, 1.5 Hz, 2H, ArH), 7.12 (m, 3H, ArH), 6.99 (dd, J= 1.8, 0.6 Hz, 1H, ArH), 6.75 (tt, J= 7.5, 0.9 Hz, 3H, ArH)
- ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 150.5 (CH), 150.4 (C), 149.9 (C), 148.9 (C), 148.2 (C), 143.4 (C), 142.4 (C), 141.5 (C), 138.2 (C), 128.9 (CH), 128.5 (2xCH, seeing from DEPT), 128.4 (CH), 127.4 (CH), 124.3 (2xCH, seeing from DEPT), 122.8 (CH), 121.8 (CH), 121.29(CH), 121.0 (CH), 120.7 (CH), 66.5 (C spiro)
- HRMS calculated for C₃₀H₂₀N: 394.1596, found 394.1596 [M+H]⁺
- λ_{abs} [nm] (ϵ [10⁴ L.mol⁻¹.cm⁻¹]) = 297 (2.2), 308 (2.1), 321 (1.6)

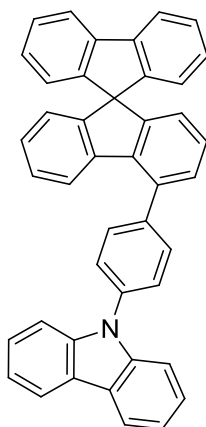
2-(9,9'-spirobi[fluoren]-4-yl)pyridine (4-2Py-SBF)



2-(9,9'-spirobi[fluoren]-4-yl)pyridine (**4-2Py-SBF**) was prepared by reaction between (9,9'-spirobi[fluoren]-4-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (**3**) (0.753 g, 1.702 mmol), 2-bromopyridine (0.293 g, 1.854 mmol, 1.09 eq), K_2CO_3 (1.175 g, 8.502 mmol, 4.99 eq), $Pd(Ph_3)_4$ (0.099 g, 0.121 mmol, 0.07 eq) and THF/water (30 mL/12 mL). The residue was purified by flash chromatography on silica gel (light petroleum/ethyl acetate 9/1) to afford a colorless solid (0.375 g, 0.953 mmol), [column conditions: Silica cartridge 24 g (Serlabo); solid deposit on Celite®; $\lambda_{\text{detection}}$: (254 nm, 280 nm); ethylacetate in light petroleum (1/9) at 20 mL/min; collected fraction: 12-30 min]. Yield: 56 %

- mp: 201°C
- IR (ATR, cm^{-1}): ν = 540, 569, 619, 644, 656, 731, 746, 779, 814, 922, 951, 991, 1030, 1147, 1281, 1413, 1425, 1446, 1470, 1485, 1560, 1579, 2926, 3012, 3057
- 1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.85-8.82 (m, 1H, ArH), 7.95-7.88 (m, 3H, ArH), 7.71-7.68 (dt, J = 7.8, 0.9 Hz, 1H, ArH), 7.47-7.43 (m, 1H, ArH), 7.43-7.37 (td, J = 7.5, 0.9 Hz, 2H, ArH), 7.35-7.32 (dd, J = 7.5, 0.9 Hz, 1H, ArH), 7.20-7.12 (m, 3H, ArH), 7.08-7.01 (m, 3H, ArH), 6.78-6.76 (d, J = 7.8 Hz, 2H, ArH), 6.74-6.71 (dd, J = 7.5, 1.2 Hz, 1H, ArH), 6.67-6.64 (m, 1H, ArH)
- ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 159.73 (C), 150.22 (CH), 150.22 (C), 149.70 (C), 149.43 (C), 142.42 (C), 141.79 (C), 139.42 (C), 137.57 (C), 137.19 (CH), 130.09 (CH), 128.42 (CH), 128.38 (CH), 128.26 (CH), 127.94 (CH), 127.78 (CH), 124.89 (CH), 124.42 (CH), 124.22 (CH), 124.18 (CH), 123.80 (CH), 123.24 (CH), 120.71 (CH), 66.28 (C spiro)
- HRMS calcd for $C_{30}H_{20}N$: 394.1596, found: 394.1595 $[M+H]^+$
- Elemental analysis calculated for $C_{30}H_{19}N$: C, 91.57 %; H, 4.87 %; N, 3.56 %. Found: C, 91.19 %; H, 4.98 %; N, 3.41 %
- λ_{abs} [nm] (ϵ [10^4 L.mol $^{-1}$.cm $^{-1}$]) = 297 (2.2), 309 (3.1)

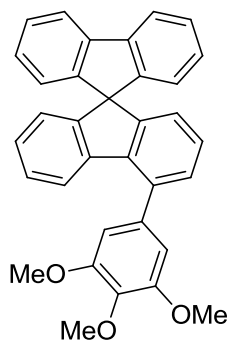
9-(4-(9,9'-spirobi[fluorene]-4-yl)phenyl)-9H-carbazole (4-PhCz-SBF)



4-bromo-9,9'-spirobi[fluorene] (0.757 g, 1.915 mmol, 1 eq), 9-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-9H-carbazole (0.713 g, 1.931 mmol, 1.01 eq), potassium carbonate (2.746 g, 19.868 mmol, 10.37 eq) and Pd(dppf)Cl₂ (0.083 g, 0.102 mmol, 0.05 eq) were dissolved in dry DMF (25 mL). The mixture was heated up to reflux and stirred overnight. After cooling to room temperature, saturated solution of ammonium chloride (50 mL) was added, and organic layer was extracted three times with dichloromethane (3x50 mL). The combined organic extracts were dried over magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel (light petroleum/dichloromethane 9:1) to afford a colorless solid (0.800 g, 1.436 mmol). [column conditions: Silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{\text{detection}}$: (254 nm, 280 nm); dichloromethane in light petroleum 1:9 at 20 mL/min; collected fraction: 20-35 min. Recrystallized from ethanol. Yield: 75%.

- m.p: 198 °C
- IR (ATR, cm⁻¹): ν = 567, 621, 642, 677, 723, 746, 806, 839, 916, 1003, 1018, 1171, 1228, 1315, 1334, 1361, 1448, 1477, 1514, 1599, 2952, 3020, 3041, 3058
- ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ : 8.22 (ddd, J = 7.8, 1.2, 0.8 Hz, 1H, ArH), 7.94 – 7.87 (m, 2H, ArH), 7.83 – 7.77 (m, 1H, ArH), 7.63 (dt, J = 8.3, 0.9 Hz, 1H, ArH), 7.54 – 7.47 (m, 1H, ArH), 7.42 (td, J = 7.5, 1.1 Hz, 1H, ArH), 7.38 – 7.32 (m, 2H, ArH), 7.28 (ddd, J = 7.8, 1.2, 0.7 Hz, 1H, ArH), 7.24 – 7.14 (m, 2H, ArH), 7.07 (td, J = 7.4, 1.3 Hz, 1H, ArH), 6.85 – 6.79 (m, 1H, ArH), 6.73 (dd, J = 7.6, 1.1 Hz, 1H, ArH), 6.69 (ddd, J = 7.5, 1.2, 0.7 Hz, 1H, ArH)
- ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ : 150.2 (C), 149.7 (C), 149.4 (C), 142.4 (C), 142.0 (C), 141.4 (C), 140.6 (C), 139.3 (C), 137.74 (C), 137.72 (C), 131.4 (CH), 130.3 (CH), 128.45 (CH), 128.43 (CH), 128.2 (CH), 128.0 (CH), 127.9 (CH), 127.6 (CH), 126.6 (CH), 124.4 (CH), 124.3 (CH), 124.0 (C), 123.6 (CH), 123.5 (CH), 120.8 (CH), 120.7 (CH), 120.6 (CH), 110.4 (CH), 66.3 (C Spiro)
- HRMS calculated for C₄₃H₂₈N: 558.2222, found: 558.2224 [M+H]⁺
- Elemental analysis for C₄₃H₂₇N: C, 92.61 %; H, 4.88 %; N, 2.51 %. Found: C, 92.58 %; H, 4.99; N, 2.50 %.
- λ_{abs} [nm] (ϵ [10⁴.L.mol⁻¹.cm⁻¹]) = 293 (3.7), 308 (2.8), 340 (0.7)

4-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-9,9'-spirobi[fluorene] (4-TMxPh-SBF)



4-bromo-9,9'-spirobi[fluorene] (0.750 g, 1.897 mmol, 1 eq), (3,4,5-trimethoxyphenyl)boronic acid (0.542 g, 2.556 mmol, 1.35 eq), potassium carbonate (1.310 g, 9.478 mmol, 5.00 eq) and Pd(dppf)Cl₂ (0.066 g, 0.081 mmol, 0.04 eq) were dissolved in dry DMF (20 mL). The mixture was heated up to reflux and stirred overnight. After cooling to room temperature, saturated solution of ammonium chloride (50 mL) was added, and organic layer was extracted three times with dichloromethane (3x50 mL). The combined organic extracts were dried over magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel (light petroleum/dichloromethane 9:1) to afford a colorless solid (0.759 g, 1.573 mmol). [column conditions: Silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{\text{detection}}$: (254 nm, 280 nm); dichloromethane in light petroleum 1:9 at 20 mL/min; collected fraction: 20-35 min. Yield: 83 %.

- m.p: 215 °C
- IR (ATR, cm⁻¹): ν = 658, 669, 731, 748, 840, 899, 972, 997, 1043, 1122, 1167, 1255, 1303, 1359, 1377, 1452, 2838, 2871, 2885, 2908, 2943
- ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ : 7.93 – 7.87 (m, 2H, ArH), 7.40 (td, J = 7.5, 1.1 Hz, 2H, ArH), 7.21 (ddd, J = 4.4, 2.0, 0.9 Hz, 2H, ArH), 7.18 – 7.12 (m, 3H, ArH), 7.12 – 7.07 (m, 1H, ArH), 7.03 (td, J = 7.4, 1.4 Hz, 1H, ArH), 6.83 (s, 2H, ArH), 6.81 – 6.75 (m, 2H, ArH), 6.69 – 6.62 (m, 2H, ArH), 3.92 (s, 3H, ArH), 3.90 (s, 6H, ArH)
- ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ : 154.0 (C), 150.0 (C), 149.6 (C), 149.5 (C), 142.4 (C), 142.1 (C), 139.2 (C), 138.5 (C), 138.2 (C), 136.9 (C), 130.1 (CH), 128.40 (CH), 128.39 (CH), 128.0 (CH), 127.9 (CH), 127.7 (CH), 124.3 (CH), 124.1 (CH), 123.8 (CH), 123.3 (CH), 120.7 (CH), 106.9 (CH), 66.2 (C spiro), 61.2 (CH₃), 56.7 (CH₃)
- HRMS calculated for C₃₄H₂₆O₃Na: 505.1780, found: 505.1781 [M+Na]⁺
- Elemental analysis for C₃₄H₂₆O₃: C, 84.62 %; H, 5.43 %. Found: C, 84.24 %; H, 5.51 %
- λ_{abs} [nm] (ϵ [10⁴.L.mol⁻¹.cm⁻¹]) = 297 (1.0), 309 (1.7)

Second general Suzuki coupling reaction procedure

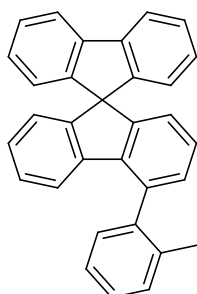
4-bromo-9,9'-spirobi[fluorene] or 2-bromo-9,9'-spirobi[fluorene] (1 eq), tricyclohexylphosphine (0.1 eq), corresponding boronic acid (2 eq), tribasic potassium

phosphate (3 eq) and Bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) (0.05 eq) were dissolved in xylenes or DMF (mL). The solution was heated up to reflux and stirred overnight. The solution was allowed to cool down to room temperature, and saturated ammonium chloride solution (50 mL) was added and the mixture was extracted three times with dichloromethane (3x50 mL). The combined organic layers were concentrated under vacuum, and the crude product was purified by flash chromatography on silica gel.

Sonogashira coupling reaction procedure

4-bromo-9,9'-spirobi[fluorene] or 2-bromo-9,9'-spirobi[fluorene] (1 eq), copper iodide (0.05 eq), phenylethylnyl (2 eq), [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloropalladium(II) (0.05 eq) were dissolved in a mixture of triethylamine and DMF (1:4) (10 mL) under argon atmosphere. The solution was heated up to 70 °C and stirred overnight. The solution was allowed to cool down to room temperature, and brine (50 mL) was added and the mixture was extracted three times with dichloromethane (3x50 mL). The combined organic layers were concentrated under vacuum, and the crude product was purified by flash chromatography on silica gel (light petroleum/dichloromethane 97/3). [column conditions: Silica cartridge (12 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{\text{detection}}$: (254 nm, 280 nm); light petroleum at 18 mL/min; collected fraction: 20-40 min.

4-(o-tolyl)-9,9'-spirobi[fluorene] (4-MePh-SBF)

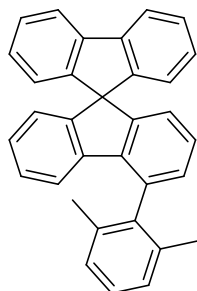


4-(o-tolyl)-9,9'-spirobi[fluorene] was synthesized according to the first Suzuki coupling procedure using 4-bromo-9,9'-spirobi[fluorene] (0.250 g, 0.632 mmol), potassium carbonate (0.396 g, 2.865 mmol, 4.53 eq), Pd(dppf)Cl₂ (0.024 g, 0.029 mmol, 0.05 eq) and o-tolylboronic acid (0.125 g, 0.92 mmol, 1.46 eq) in DMF (6 mL). Recrystallized with dichloromethane and methanol, to give a colorless powder (0.136 g, 0.335 mmol). Yield: 53 %.

- m.p: 165 °C
- IR (ATR, cm⁻¹): ν = 576, 597, 619, 638, 654, 679, 731, 744, 775, 810, 920, 947, 970, 1005, 1030, 1070, 1105, 1124, 1159, 1238, 1282, 1381, 1417, 1446, 1475, 1497, 3014, 3061

- ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.93 – 7.88 (m, 2H, ArH), 7.49 – 7.36 (m, 6H, ArH), 7.21 – 7.11 (m, 4H, ArH), 7.06 – 6.97 (m, 2H, ArH), 6.80 – 6.77 (m, 1H, ArH), 6.73 – 6.60 (m, 4H, ArH)
- ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ : 149.6 (C), 149.5 (2 C, seen from ^{13}C spectra), 149.3 (C), 142.5 (C), 142.4 (C), 142.2 (C), 140.9 (C), 139.6 (C), 137.5 (C), 136.9 (C), 130.6 (CH), 129.73 (CH), 129.72 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 128.38 (CH), 128.35 (CH), 128.30 (CH), 128.1 (CH), 128.01 (CH), 128.00 (CH), 126.7 (CH), 124.4 (CH), 124.1 (CH), 123.9 (CH), 123.0 (CH), 122.7 (CH), 120.7 (CH), 120.6 (CH), 66.2 (C spiro), 20.2 (CH_3)
- HRMS calculated for $\text{C}_{32}\text{H}_{23}$: 407.1800, found: 407.1803 $[\text{M}+\text{H}]^+$
- Elemental analysis calculated for $\text{C}_{32}\text{H}_{22}$: C, 94.55 %; H, 5.45 %. Found: C, 94.49 %; H, 5.48 %
- λ_{abs} [nm] ($\epsilon[10^4 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$) = 297 (1.0), 309 (1.7)

4-(2,6-dimethylphenyl)-9,9'-spirobi[fluorene] (4-oDMPH-SBF)

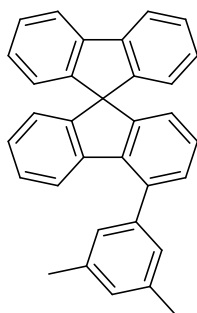


4-(2,6-dimethylphenyl)-9,9'-spirobi[fluorene] was synthesized according to the second Suzuki general procedure using 4-bromo-9,9'-spirobi[fluorene] (0.152 g, 0.385 mmol), tricyclohexylphosphine (0.012 g, 0.043 mmol, 0.11 eq), tribasic potassium phosphate (0.241 g, 1.135 mmol, 2.95 eq), $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (0.012 g, 0.021 mmol, 0.05 eq) and (2,6-dimethylphenyl)boronic acid (0.116 g, 0.773 mmol, 2.01 eq) in xylenes (10 mL). Recrystallized with dichloromethane and methanol, to give a colorless powder (0.094 g, 0.0223 mmol). Yield: 58 %.

- m.p: 189 °C
- IR (ATR, cm^{-1}): ν = 559, 580, 619, 650, 667, 727, 748, 769, 808, 864, 918, 1002, 1026, 1062, 1107, 1155, 1282, 1377, 1415, 1444, 1579, 2850, 2917, 2960, 3012, 3037, 3060
- ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.90 (dd, J = 4.6, 3.8 Hz, 2H, ArH), 7.40 (td, J = 7.5, 1.1 Hz, 2H, ArH), 7.37 – 7.23 (m, 3H, ArH), 7.23 – 7.05 (m, 4H, ArH), 7.04 – 6.95 (m, 2H, ArH), 6.71 (dd, J = 6.8, 0.8 Hz, 2H, ArH), 6.68 (dd, J = 7.5, 1.2 Hz, 1H, ArH), 6.65 – 6.59 (m, 1H, ArH), 6.52 – 6.44 (m, 1H, ArH), 2.11 (s, 6H, CH_3)
- ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 149.8 (C), 149.5 (C), 149.4 (C), 142.5 (C), 142.4 (C), 140.3 (C), 139.6 (C), 136.7 (C), 136.5 (C), 129.5 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 128.35 (CH), 128.34 (CH), 128.23 (CH), 128.22 (CH), 128.0 (CH), 124.3 (CH), 124.0 (CH), 122.9 (CH), 122.3 (CH), 120.7 (CH), 66.4 (C spiro), 20.8 (CH_3)

- HRMS calculated for C₃₃H₂₅: 421.1956, found: 421.1959 [M+H]⁺
- Elemental analysis calculated for C₃₃H₂₄: C 94.25 %; H 5.75 %. Found: C 94.28 %; H 5.59 %
- λ_{abs} [nm] (ϵ [10⁴.L.mol⁻¹.cm⁻¹]) = 296 (0.9), 308 (1.6)

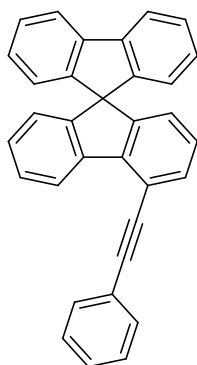
4-(3,5-dimethylphenyl)-9,9'-spirobi[fluorene] (4-mDMPh-SBF)



4-(3,5-dimethylphenyl)-9,9'-spirobi[fluorene] was synthesized according to the first Suzuki coupling procedure using 4-bromo-9,9'-spirobi[fluorene] (0.253 g, 0.640 mmol), potassium carbonate (0.259 g, 1.3874 mmol, 2.93 eq), Pd(dppf)Cl₂ (0.035 g, 0.043 mmol, 0.07 eq), (3,5-dimethylphenyl)boronic acid (0.128 g, 0.853 mmol, 1.33 eq) and DMF (10 mL). Recrystallized with dichloromethane and methanol, to give a colorless powder (0.231 g, 0.549 mmol). Yield: 86 %.

- m.p: 218 °C
- IR (ATR, cm⁻¹): ν = 598, 619, 631, 648, 660, 702, 712, 729, 750, 785, 808, 850, 926, 1003, 1028, 1107, 1157, 1282, 1373, 1415, 1444, 1585, 1601, 2858, 2906, 2939, 2964, 3016, 3043
- ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.93 (d, J = 7.5 Hz, 2H, ArH), 7.44 (td, J = 7.5, 1.1 Hz, 2H, ArH), 7.29 – 7.01 (m, 10H, ArH), 6.81 (d, J = 7.5 Hz, 2H, ArH), 6.72 – 6.65 (m, 2H, ArH), 2.48 (d, J = 0.5 Hz, 6H, CH₃)
- ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ : 149.87 (C), 149.63 (C), 149.61 (C), 142.39 (C), 142.35 (C), 141.23 (C), 139.11 (C), 138.96 (C), 138.70 (C), 130.2 (CH), 129.6 (CH), 128.4 (CH), 128.3 (CH), 127.9 (CH), 127.7 (2xCH seen from DEPT), 127.4 (CH), 124.3 (CH), 124.1 (CH), 123.6 (CH), 123.0 (CH), 120.7 (CH), 66.2 (C spiro), 21.7 (CH₃)
- HRMS calculated for C₃₃H₂₅: 421.1951, found: 421.1945 [M+H]⁺
- Elemental analysis calculated for C₃₃H₂₄: C, 94.25 %; H, 5.75 %. Found: C, 94.36 %; H, 5.79 %
- λ_{abs} [nm] (ϵ [10⁴.L.mol⁻¹.cm⁻¹]) = 296 (1.2), 309 (1.6)

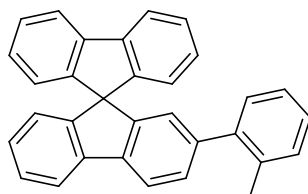
4-(phenylethynyl)-9,9'-spirobi[fluorene] (4-PhAc-SBF)



4-(phenylethynyl)-9,9'-spirobi[fluorene] was synthesized according to the Sonogashira coupling procedure, using 4-bromo-9,9'-spirobi[fluorene] (0.250 g, 0.632 mmol), copper iodide (0.007 g, 0.37 mmol, 0.06 eq), [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloropalladium(II) (0.026 g, 0.032 mmol, 0.05 eq), phenylethynyl (0.131 g, 1.283 mmol, 2.03 eq), triethylamine (2 mL) and DMF (10 mL). Recrystallized from methanol giving a colorless powder (0.223 g, 0.535 mmol). Yield: 85 %

- m.p: 179 °C
- IR (ATR, cm^{-1}): $\nu = 553, 582, 619, 634, 646, 673, 688, 721, 746, 756, 781, 804, 833, 870, 889, 916, 968, 1003, 1026, 1070, 1105, 1153, 1173, 1234, 1280, 1415, 1442, 1475, 1491, 1570, 1583, 1595, 3018, 3037, 3064$
- ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ : 8.73 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, ArH), 7.93 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, ArH), 7.80 – 7.74 (m, 2H, ArH), 7.59 (dd, $J = 7.7, 1.0$ Hz, 1H, ArH), 7.56 – 7.39 (m, 6H, ArH), 7.25 – 7.12 (m, 4H, ArH), 6.79 – 6.69 (m, 4H, ArH)
- ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ : 149.9 (C), 149.5 (C), 148.9 (C), 142.4 (C), 142.1 (C), 141.9 (C), 132.6 (CH), 132.1 (CH), 129.2 (CH), 129.1 (CH), 128.8 (CH), 128.45 (CH), 128.44 (CH), 128.3 (CH), 127.9 (CH), 124.4 (CH), 124.3 (CH), 124.1 (CH), 123.7 (C), 123.4 (CH), 120.7 (CH), 117.2 (C), 94.3 (C), 88.7 (C), 66.0 (C Spiro)
- HRMS calculated for $\text{C}_{33}\text{H}_{21}$: 417.1638, found: 417.1635 $[\text{M}+\text{H}]^+$
- Elemental analysis calculated for $\text{C}_{33}\text{H}_{20}$: C, 95.16 %; H, 4.84%. Found: C, 95.09 %; H, 4.93%
- λ_{abs} [nm] ($\epsilon[10^4 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$) = 297 (2.5), 308 (2.8), 324 (1.3), 336 (0.6)

2-(o-tolyl)-9,9'-spirobi[fluorene] (2-MePh-SBF)

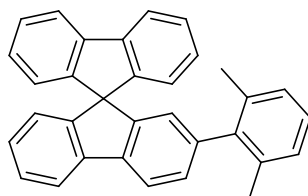


2-(o-tolyl)-9,9'-spirobi[fluorene] was synthesized according to the second Suzuki general procedure using 2-bromo-9,9'-spirobi[fluorene] (0.500 g, 1.265 mmol),

tricyclohexylphosphine (0.023 g, 0.820 mmol, 0.065 eq), tribasic potassium phosphate (0.522 g, 3.776 mmol, 3 eq), Pd(dba)₂ (0.035 g, 0.0376 mmol, 0.03 eq) and o-tolylboronic acid (0.257 g, 1.890 mmol, 1.5 eq) in DMF (15 mL). Recrystallized with dichloromethane and ethanol, to give a colorless powder (0.262 g, 0.644 mmol). Yield: 51 %.

- m.p: 181 °C
- IR (ATR, cm⁻¹): ν = 559, 607, 619, 636, 657, 686, 731, 750, 783, 840, 892, 939, 1005, 1022, 1085, 1105, 1161, 1209, 1230, 1259, 1281, 1296, 1411, 1446, 1464, 1475, 1496, 1602, 1677, 1701, 1911, 1952, 2921, 2944, 3014, 3057
- ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.87 (dd, J = 7.7, 2.0 Hz, 2H, ArH), 7.81 (d, J = 7.6 Hz, 2H, ArH), 7.42 – 7.31 (m, 4H, ArH), 7.17 – 7.08 (m, 7H, ArH), 6.79 (d, J = 7.6 Hz, 2H, ArH), 6.75 (d, J = 7.5 Hz, 1H, ArH), 6.66 (d, J = 1.0 Hz, 1H, ArH), 2.07 (s, 3H, CH₃).
- ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ : 149.5 (C), 149.3 (C), 149.3 (C), 142.3 (C), 142.22 (C), 142.18 (C), 142.14 (C), 140.9 (C), 135.7 (C), 130.7 (CH), 130.0 (CH), 129.3 (CH), 128.38 (CH), 128.34 (CH), 128.30 (CH), 128.2 (CH), 127.6 (CH), 126.1 (CH), 125.3 (CH), 124.3 (CH), 120.7 (CH), 120.6 (CH), 120.2 (CH), 66.5 (C spiro), 20.6 (CH₃)
- HRMS calculated for C₃₂H₂₃: 407.1794, found: 407.1793 [M+H]⁺
- Elemental analysis calculated for C₃₂H₂₂: C, 94.55 %; H, 5.45 %. Found: C, 94.17 %; H, 5.34 %
- λ_{abs} [nm] (ϵ [10⁴.L.mol⁻¹.cm⁻¹]) = 297 (2.1), 309 (2.1), 315 (1.5)

2-(2,6-dimethylphenyl)-9,9'-spirobi[fluorene] (2-oDMPh-SBF)



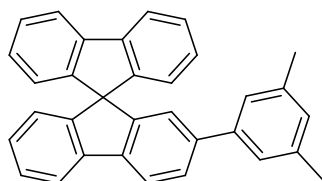
2-(2,6-dimethylphenyl)-9,9'-spirobi[fluorene] was synthesized according to the second Suzuki general procedure using 2-bromo-9,9'-spirobi[fluorene] (0.500 g, 1.265 mmol), tricyclohexylphosphine (0.023 g, 0.820 mmol, 0.065 eq), tribasic potassium phosphate (0.522 g, 3.776 mmol, 3 eq), Pd(dba)₂ (0.035 g, 0.0376 mmol, 0.03 eq) and (2,6-dimethylphenyl)boronic acid (0.257 g, 1.890 mmol, 1.5 eq) in DMF (15 mL). Recrystallized with dichloromethane and ethanol, to give a colorless powder (0.262 g, 0.644 mmol). Yield: 26 %.

- m.p: 203 °C
- IR (ATR, cm⁻¹): ν = 568, 609, 619, 636, 667, 727, 746, 777, 831, 870, 885, 956, 981, 1005, 1018, 1028, 1083, 1099, 1149, 1228, 1259, 1282, 1377, 1446, 1461, 1579, 1604, 1809, 1868, 1899, 1920, 1955, 2852, 2918, 2942, 2964, 3016, 3039, 3060
- ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.90 (dd, J = 7.8, 0.6 Hz, 1H, ArH), 7.88 – 7.85 (m, 1H, ArH), 7.80 (ddd, J = 7.6, 1.1 Hz, 2H, ArH), 7.38 (td, J = 7.5, 1.1 Hz, 1H, ArH),

7.34 (td, $J = 7.7, 1.1$ Hz, 2H, ArH), 7.16 (dd, $J = 7.7, 1.5$ Hz, 1H, ArH), 7.11 (td, $J = 7.5, 1.1$ Hz, 2H, ArH), 7.10 (td, $J = 7.5, 1.2$ Hz, 2H, ArH), 7.07 – 7.01 (m, $J = 8.8, 6.0$ Hz, 1H, ArH), 6.99 – 6.94 (m, 2H, ArH), 6.78 (ddd, $J = 7.7, 1.1$ Hz, 2H, ArH), 6.75 (ddd, $J = 7.6, 1.2, 0.7$ Hz, 1H, ArH), 6.50 (dd, $J = 1.5, 0.7$ Hz, 1H, ArH), 1.88 (s, 6H, CH₃)

- ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 149.4 (C), 149.0 (C), 148.9 (C), 141.9 (C), 141.84 (C), 141.80 (C), 140.8 (C), 140.3 (C), 136.0 (C), 128.5 (CH), 127.89 (CH), 127.86 (CH), 127.8 (CH), 127.7 (CH), 127.2 (CH), 127.0 (CH), 125.1 (CH), 124.2 (CH), 123.9 (CH), 120.08 (CH), 120.05 (2xCH, seen from ¹³C spectra), 66.0 (C spiro), 20.9 (CH₃)
- HRMS calculated for C₃₃H₂₅ 421.1956, found: 421.1955 [M+H]⁺
- λ_{abs} [nm] (ϵ [10⁴.L.mol⁻¹.cm⁻¹]) = 299 (1.5), 309 (1.9), 312 (1.8)

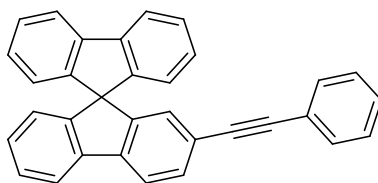
2-(3,5-dimethylphenyl)-9,9'-spirobi[fluorene] (2-mDMPh-SBF)



2-(3,5-dimethylphenyl)-9,9'-spirobi[fluorene] was synthesized according to the first Suzuki coupling procedure using 2-bromo-9,9'-spirobi[fluorene] (0.254 g, 0.643 mmol), potassium carbonate (0.270 g, 1.954 mmol, 3.04 eq), Pd(dppf)Cl₂ (0.029 g, 0.036 mmol, 0.06 eq), (3,5-dimethylphenyl)boronic acid (0.125 g, 0.833 mmol, 1.30 eq) and DMF (10 mL). Recrystallized with dichloromethane and methanol, to give a colorless powder (0.142 g, 0.338 mmol). Yield: 53 %

- m.p: 201 °C
- IR (ATR, cm⁻¹): $\nu = 544, 607, 621, 634, 654, 665, 696, 723, 746, 758, 777, 791, 822, 849, 883, 1005, 1032, 1105, 1151, 1257, 1269, 1377, 1404, 1444, 1466, 1599, 2852, 2912, 3018, 3034, 3047$
- ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.97 (dd, $J = 8.0, 0.5$ Hz, 1H, ArH), 7.95 – 7.90 (m, 3H, ArH), 7.68 (dd, $J = 8.0, 1.7$ Hz, 1H, ArH), 7.43 (td, $J = 7.6, 1.0$ Hz, 3H, ArH), 7.16 (tdd, $J = 7.5, 4.4, 1.1$ Hz, 3H, ArH), 7.07 (s, 2H, ArH), 6.98 – 6.92 (m, 2H, ArH), 6.82 – 6.75 (m, 1H, ArH), 6.73 – 6.69 (m, 1H, ArH), 2.30 (d, $J = 0.4$ Hz, 6H, CH₃)
- ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ : 149.8 (C), 149.7 (C), 149.3 (C), 142.4 (C), 142.0 (C), 141.6 (C), 141.5 (C), 141.0 (C), 138.74 (C), 129.3 (CH), 128.39 (CH), 128.35 (CH), 128.33 (CH), 128.2 (CH), 127.3 (CH), 125.2 (CH), 124.4 (CH), 124.2 (CH), 122.9 (CH), 120.8 (CH), 120.7 (CH), 120.6 (CH), 66.5 (C spiro), 21.5 (CH₃)
- HRMS calculated for C₃₃H₂₅: 421.1951, found: 421.1954 [M+H]⁺
- Elemental analysis calculated for C₃₃H₂₄: C, 94.25 %; H, 5.75 %. Found: C, 93.71 %; H, 5.69 %
- λ_{abs} [nm] (ϵ [10⁴.L.mol⁻¹.cm⁻¹]) = 297 (3.0), 309 (3.0), 319 (2.0)

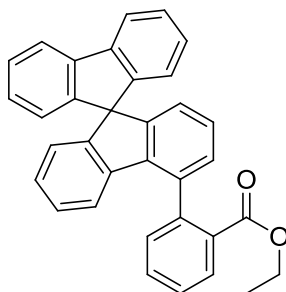
2-(phenylethynyl)-9,9'-spirobi[fluorene] (2-PhAc-SBF)



2-(phenylethynyl)-9,9'-spirobi[fluorene] was synthesized according to the Sonogashira coupling procedure using, 2-bromo-9,9'-spirobi[fluorene] (0.250 g, 0.632 mmol), copper iodide (0.008 g, 0.042 mmol, 0.07 eq), [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloropalladium(II) (0.032 g, 0.039 mmol, 0.06 eq), phenylethylynyl (0.139 g, 1.361 mmol, 2.15 eq), triethylamine (2 mL) and DMF (10 mL). Recrystallized from methanol giving a colorless powder (0.221 g, 0.531 mmol). Yield: 84 %

- m.p: 217 °C
- IR (ATR, cm^{-1}): $\nu = 565, 594, 625, 683, 725, 748, 833, 885, 943, 997, 1026, 1068, 1101, 1155, 1211, 1234, 1263, 1413, 1441, 1485, 1593, 3032, 3062$
- ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ : 7.96 – 7.89 (m, 4H, ArH), 7.60 (dd, $J = 7.9, 1.5$ Hz, 1H, ArH), 7.48 – 7.40 (m, 5H, ArH), 7.36 – 7.30 (m, 3H, ArH), 7.18 (tdd, $J = 7.5, 2.0, 1.1$ Hz, 3H, ArH), 6.90 (dd, $J = 1.5, 0.6$ Hz, 1H, ArH), 6.78 – 6.72 (m, 3H, ArH)
- ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ : 149.6 (C), 149.5 (C), 148.7 (C), 142.5 (C), 142.3 (C), 141.6 (C), 131.9 (CH), 131.8 (CH), 128.9 (CH), 128.8 (CH), 128.7 (CH), 128.52 (CH), 128.51 (CH), 128.4 (CH), 127.5 (CH), 124.4 (CH), 124.3 (CH), 123.6 (C), 122.8 (C), 121.0 (CH), 120.8 (CH), 120.7 (CH), 90.1 (C), 90.0 (C), 66.3 (C Spiro)
- HRMS calculated for $\text{C}_{33}\text{H}_{21}$: 417.1643, found: 417.1640 $[\text{M}+\text{H}]^+$
- Elemental analysis calculated for $\text{C}_{33}\text{H}_{20}$: C, 95.16 %; H, 4.84%. Found: C, 95.14 %; H, 4.84%
- λ_{abs} [nm] ($\epsilon[10^4 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$) = 302 (4.8), 308 (6.0), 324 (5.3), 339 (5.7)

Ethyl 2-(9,9'-spirobi[fluorene]-5-yl)benzoate

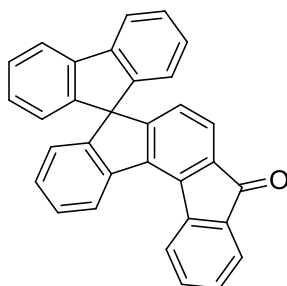


4-bromo-9,9'-spirobi[fluorene] (**1**) (0.245 g, 0.643 mmol), (2-(ethoxycarbonyl)phenyl)boronic acid (0.162 g, 1.3 eq, 0.836 mmol), K_2CO_3 (0.880 g, 9.9 eq, 6.367 mmol) and $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (0.028 g, 0.05 eq, 0.034 mmol) were dissolved in dry DMF (30 mL). The mixture was warmed to 150°C and stirred overnight. After cooling to room temperature, saturated solution of chloride ammonium (50 mL) was added, and organic layer

was extracted three times with dichloromethane (3x30 mL) and washed with brine (3x30 mL). The combined organic extracts were dried over magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel (light petroleum/Ethyl acetate 9:1) to give a colorless solid (0.293 g, 0.630 mmol) [column conditions: Silica cartridge 12 g (Serlabo); solid deposit on Celite®; $\lambda_{\text{detection}}$: (254 nm, 280 nm); light petroleum/ethyl acetate (9:1) at 20 mL/min; collected fraction: 3-8 min]. Yield: 98 %

- m.p (ethylacetate): 198-201 °C
- ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.15 (ddd, $J = 7.7, 1.5, 0.5$ Hz, 1H, ArH), 7.91 (ddd, $J = 7.6, 1.9, 1.3$ Hz, 2H, ArH), 7.73 (td, $J = 7.5, 1.5$ Hz, 1H, ArH), 7.63 (td, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 1H, ArH), 7.58 (ddd, $J = 7.5, 1.5, 0.4$ Hz, 1H, ArH), 7.41 (tdd, $J = 7.5, 2.1, 1.1$ Hz, 2H, ArH), 7.21 – 7.12 (m, 4H, ArH), 7.06 – 6.96 (m, 2H, ArH), 6.82 – 6.78 (m, 1H, ArH), 6.78 – 6.73 (m, 1H, ArH), 6.72 – 6.60 (m, 3H, ArH), 4.18 – 3.95 (m, 2H, CH_2 ethyl), 0.96 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_3 ethyl)
- ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 167.6 (C), 149.7 (C), 149.5 (C), 149.4 (C), 149.2 (C), 142.5 (C), 142.3 (C), 142.0 (C), 139.4 (C), 137.6 (C), 132.6 (CH), 131.7 (C), 131.6 (CH), 130.9 (CH), 129.3 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 128.37 (CH), 128.36 (CH), 128.3 (CH), 127.9 (2xCH, seeing from HMQC), 127.5 (CH), 124.38 (CH), 124.35 (CH), 124.1 (CH), 123.0 (CH), 122.9 (CH), 120.7 (2xCH, seen from HMQC), 66.3 (C Spiro), 61.2 (CH_2), 14.2 (CH_3)
- HRMS calculated for $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Na}$: 487.1674 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; found: 487.1676

8'H-spiro[fluorene-9,5'-indeno[2,1-c]fluoren]-8'-one

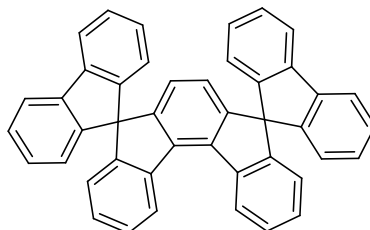


Ethyl 2-(9,9'-spirobi[fluoren]-5-yl)benzoate (**2**) (0.100 g, 0.217 mmol) was dissolved in methane sulfonic acid (5 mL) and xylenes (5 mL). The mixture was warmed at 100°C and stirred at this temperature for 3 h. Then the mixture was poured into 150 mL of water/ice mix, and the pH was corrected to reach 7 with solid sodium hydroxide. The organic layer was extracted twice with dichloromethane (2x50 mL) and the combined organic extracts were dried over magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel (light petroleum/dichloromethane 9:1) to give a yellow solid (0.077 g, 0.184 mmol). [column conditions: Silica cartridge 24 g (Serlabo); solid deposit on Celite®; $\lambda_{\text{detection}}$: (254 nm, 280 nm); light

petroleum/dichloromethane (9:1 for 5 minutes, 7:3 for 5 minutes, 3/7 for 5 minutes and after pure dichloromethane) at 25 mL/min; collected fraction: 20-28 min]. Yield: 85 %.

- m.p (dichloromethane): 310 °C(decomposition)
- IR (ATR, cm^{-1}) ν = 624, 638, 694, 729, 748, 804, 837, 873, 929, 1056, 1097, 1153, 1201, 1240, 1301, 1332, 1378, 1415, 1444, 1575, 1600, 1702, 2970, 3052
- ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.49 (d, J = 7.9 Hz, 1H, ArH), 8.39 (d, J = 7.7 Hz, 1H, ArH), 7.90 (d, J = 7.6 Hz, 2H, ArH), 7.77 (dd, J = 7.3, 0.5 Hz, 1H, ArH), 7.70 (td, J = 7.6, 1.3 Hz, 1H, ArH), 7.52 (td, J = 7.9, 1.2 Hz, 1H, ArH), 7.44 (d, J = 7.4 Hz, td, J = 7.5, 1.1 Hz, 4H, ArH), 7.24 (td, J = 7.5, 0.9 Hz, 1H, ArH), 7.15 (td, J = 7.5, 1.1 Hz, 2H, ArH), 6.77 (d, J = 7.6 Hz, 3H, ArH), 6.59 (d, J = 7.5 Hz, 1H, ArH)
- ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 193.59 (C), 158.2 (C), 150.0 (C), 148.9 (C), 145.4 (C), 142.4 (C), 140.7 (C), 139.8 (C), 138.5 (C), 136.0 (C), 135.7 (C), 135.3 (CH), 129.6 (CH), 129.3 (CH), 128.7 (CH), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 124.94 (CH), 124.93 (CH), 124.90 (CH), 124.7 (CH), 124.42 (CH), 124.38 (CH), 123.9 (CH), 120.9 (CH), 66.6 (C spiro)
- HRMS calculated for $\text{C}_{32}\text{H}_{19}\text{O}$: 419.1436 $[\text{M}+\text{H}]^+$, found: 419.1436

Dispiro[fluorene-9,5'-indeno[2,1-c]fluorene] (DSF-oIF)



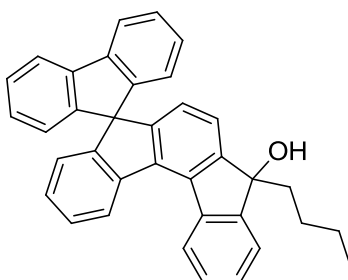
2-bromo-1,1'-biphenyl (0.233 g, 1.000 mmol, 1.19 eq) was dissolved in dry THF (20 mL) and cold down to -78°C . A 2.5 M pentane solution of *n*-BuLi (0.38 mL, 0.950 mmol, 1.13 eq) was injected slowly into the solution at -78°C . The resulting yellow mixture was stirred at the same temperature for 1 h. **(3)** (0.351g, 0.839 mmol) dissolved in dry THF (40 mL) was then added dropwise, and the mixture was stirred for another 30 min at -78°C , and allowed to warm to room temperature and stirred overnight. Brine (10 mL) was added, and the mixture was extracted twice with dichloromethane (2 x 30 mL). The combined organic extracts were dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure.

Without further purification the crude was dissolved in dichloromethane (20 mL) and 3 drops of boron trifluoride etherate were added and the solution was warmed at reflux. Then, an air pressure flux was bubbled into the solution overnight in order to oxidize subproducts formed during the first step. The residue was purified by flash chromatography on silica gel (light petroleum/ethyl acetate 92/8) and after by recrystallisation (dichloromethane/light petroleum 1:1) to give a colorless solid (0.111 g, 0.201 mmol) [column conditions: Silica

cartridge 12 g Gold (Serlabo); solid deposit on Celite®; $\lambda_{\text{detection}}$: (254 nm, 320 nm); light petroleum/ethyl acetate at 12 mL/min; collected fraction: 7-25 min]. Yield: 24 %.

- m.p (dichloromethane): over 300 °C
- IR (ATR, cm^{-1}) ν = 621, 636, 667, 690, 731, 740, 785, 815, 864, 912, 939, 977, 1005, 1018, 1031, 1101, 1155, 1247, 1282, 1330, 1351, 1411, 1446, 1473, 3039
- ^1H NMR (300MHz; CD_2Cl_2): δ 8.71 (d, J = 7.8 Hz, 2H, ArH), 7.83 (td, J = 7.5, 0.9 Hz, 4H, ArH), 7.54 (dt, J = 7.8, 1.2 Hz, 2H; ArH), 7.35 (td, J = 7.5, 1.2 Hz, 4H, ArH), 7.21 (td, J = 7.5, 0.9 Hz, 2H, ArH), 7.12 (td, J = 7.5, 1.2 Hz, 4H, ArH), 6.77 (m, 6H, ArH), 6.38 (s, 2H; ArH)
- ^{13}C NMR (75MHz; CD_2Cl_2): δ 150.3 (C), 150.2 (C), 149.6 (C), 142.5 (C), 142.3 (C), 137.7 (C), 128.39 (CH), 128.34 (CH), 128.28 (CH), 128.24 (CH), 124.7 (CH), 124.39 (CH), 124.37 (CH), 123.5 (CH), 120.7 (CH), 66.6 (spiro C)
- HRMS calculated for $\text{C}_{44}\text{H}_{27}$: 555.2107 $[\text{M}+\text{H}]^+$; found: 555.2105
- Elemental analysis calculated (%) for $\text{C}_{44}\text{H}_{26}$: C 95.28, H 4.92, found: C 95.10, H 4.92
- λ_{abs} [nm] (ϵ [$10^4 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]) = 299 (2.1), 310 (3.7), 317 (2.4), 339 (0.5)

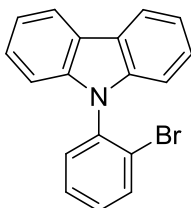
8'-butyl-8'H-spiro[fluorene-9,5'-indeno[2,1-c]fluoren]-8'-ol



Byproduct isolated from the formation of **DSF-IF**, before any oxidation flux was bubbled, wash with cyclohexane.

- ^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 8.54 (d, J = 7.9 Hz, 1H, ArH), 8.44 (d, J = 7.7 Hz, 1H, ArH), 8.03 (dd, J = 7.5, 2.3 Hz, 2H, ArH), 7.60 (dd, J = 7.4, 0.9 Hz, 1H, ArH), 7.57 – 7.49 (m, 2H, ArH), 7.46 – 7.36 (m, 3H, ArH), 7.28 (d, J = 7.6 Hz, 1H, ArH), 7.24 – 7.09 (m, 3H, ArH), 6.70 – 6.59 (m, 3H, ArH), 6.50 (d, J = 7.6 Hz, 1H, ArH), 5.54 (s, 1H, OH), 2.06 – 1.92 (m, 2H, CH_2), 1.14 – 1.03 (m, 2H, CH_2), 0.87 – 0.80 (m, 2H, CH_2), 0.68 (t, J = 7.3 Hz, 3H, CH_3)
- ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 151.8 (C), 151.1 (C), 149.7 (C), 148.9 (C), 148.6 (C), 148.5 (C), 141.3 (C), 141.2 (C), 141.1 (C), 138.9 (C), 135.9 (C), 134.3 (C), 128.4 (CH), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 127.99 (CH), 127.97 (CH), 127.91 (CH), 127.8 (CH), 123.93 (CH), 123.90 (CH), 123.57 (CH), 123.55 (CH), 123.52 (CH), 123.4 (CH), 123.1 (CH), 122.9 (CH), 122.5 (CH), 120.6 (CH), 120.5 (CH), 80.4 (C), 65.3 (spiro C), 40.5 (CH_2), 25.8 (CH_2), 22.3 (CH_2), 13.8 (CH_3)
- HRMS calculated for $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{ONa}$: 499.2038 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, found: 499.2039

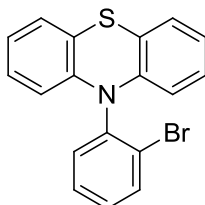
9-(2-bromophenyl)-9H-carbazole



Carbazole (5.007 g, 29.945 mmol), 1,2-dibromobenzene (12.500 g, 52.988 mmol, 1.77 eq), potassium phosphate tribasic (31.514 g, 0.148 mmol, 4.94 eq), copper (I) oxide (0.869 g, 6.073 mmol, 0.20 eq) and DMEDA (1.097 g, 12.445 mmol, 0.42 eq) were dissolved in xylenes (50 mL) under argon. The mixture was heated at 130 °C for two days. Then, the mixture was allowed to cool down to room temperature, and water (100 mL) was poured in. The crude was extracted three times with dichloromethane (3x50 mL). The combined organic extracts were dried over magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel (light petroleum/dichloromethane) (9:1), and after recrystallized from ethanol to give colorless needles (5.596 g, 17.368 mmol). Yield: 58%.

- mp: 77 °C
- ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.16 (ddd, $J = 7.7, 1.2, 0.7$ Hz, 2H, ArH), 7.92 – 7.86 (m, 1H, ArH), 7.62 – 7.37 (m, 5H, ArH), 7.30 (ddd, $J = 7.7, 7.2, 1.1$ Hz, 2H, ArH), 7.10 – 7.04 (m, 2H, ArH)
- ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 141.4 (C), 137.0 (C), 134.7 (CH), 131.7 (CH), 130.9 (CH), 129.5 (CH), 126.5 (CH), 124.2 (C), 123.6 (C), 120.8 (CH), 120.5 (CH), 110.5 (CH)
- HRMS calculated for $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NBr}$ 322.0231, found: 322.0227 $[\text{M}+\text{H}]^+$

10-(2-bromophenyl)-10H-phenothiazine



Into a schlenk, phenothiazine (10.016 g, 50.263 mmol), 2-bromoiodobenzene (14.365 g, 50.777 mmol, 1.01 eq), potassium phosphate tribasic (30.000 g, 141.329 mmol, 2.81 eq), copper (I) oxide (1.464 g, 10.231 mmol, 0.20 eq) and $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^2, \text{N}^2$ -tetramethylethane-1,2-diamine (2.3355 g, 20.098 mmol, 0.40 eq) were dissolved in 1,2-dichlorobenzene (140 mL) under argon. The mixture was heated up to 180°C overnight, and then was allowed to cool down to room temperature. The mixture was quenched with brine (50 mL) and was extracted

three times with dichloromethane (3x100 mL). The combine organic extracts were dried over magnesium sulfate, filtered and concentrated under reduce pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel (light petroleum:dicholoromthane) 85/15, and recrystallised from ethanol to give yellowish crystals. Yield: 41%.

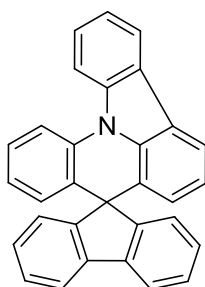
- m.p: 97°C
- ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ : 7.89 (dd, $J = 8.0, 1.4$ Hz, 1H), 7.59 (ddd, $J = 7.8, 7.3, 1.5$ Hz, 1H), 7.51 (dd, $J = 7.8, 1.8$ Hz, 1H), 7.41 (ddd, $J = 8.0, 7.3, 1.9$ Hz, 1H), 7.02 – 6.94 (m, 2H), 6.89 – 6.76 (m, 4H), 6.09 – 5.99 (m, 2H)
- ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ : 142.6 (C), 139.7 (C), 135.5 (CH), 134.2 (CH), 130.8 (CH), 130.4 (CH), 127.4 (CH), 127.0 (CH), 126.5 (C), 123.1 (CH), 119.8 (C), 115.7 (CH)
- HRMS calculated for $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NBrS}$ 353.9952 $[\text{M}+\text{H}]^+$, found: 353.9948

General procedure for lithio-based addition reaction and deshydration of carbinol

9-(2-bromophenyl)-9H-carbazole or 10-(2-bromophenyl)-10H-phenothiazine (1 eq) was dissolved in dry THF under argon atmosphere, cooled at -78 °C and stirred during 10 minutes at this temperature. A 2.5M n-BuLi solution (1.1 eq) in THF was then slowly injected via a seringue, at -78 °C. The resulting mixture was stirred at the same temperature for 30 min. The corresponding ketone (1.15 eq) dissolved in dry THF was then added dropwise, the mixture was stirred for another 30 minutes at -78°C, and allowed warming up to room temperatures gradually overnight. Absolute ethanol (10 mL) was added, and the mixture was concentrated under reduced pressure.

Without other purification, the crude was dissolved in methanesulfonic acid and heated up. Then, the mixture was poured onto water/ice (200 mL), and the solution was extracted three times with dichloromethane. The combined organic extracts were dried over magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel.

spiro[fluorene-9,8'-indolo[3,2,1-de]acridine] (SIA-F)

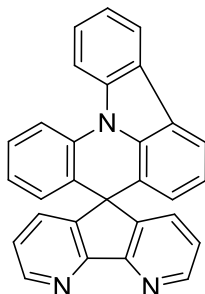


Spiro[fluorene-9,8'-indolo[3,2,1-de]acridine] was synthesized following the general procedure using 9-(2-bromophenyl)-9H-carbazole (**1**) (0.86 g, 2.67 mmol), 9-fluorenone (0.55

g, 3.05 mmol, 1.14 eq) and 2.5M n-BuLi solution (1.16 mL, 2.9 mmol, 1.09 eq). Recrystallized from a mixture of dichloromethane/methanol (1:1) giving a colorless powder (0.56 g, 1.39 mmol). Yield: 52 %.

- m.p: 233 °C
- IR (ATR, cm^{-1}): $\nu = 553, 619, 644, 654, 675, 721, 742, 798, 904, 933, 970, 1005, 1026, 1062, 1120, 1159, 1190, 1238, 1257, 1271, 1319, 1340, 1402, 1432, 1446, 1456, 1477, 1495, 1599, 3012, 3045$
- ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.31 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, ArH), 8.26 (dd, $J = 8.3, 1.1$ Hz, 1H, ArH), 8.21 (ddd, $J = 7.8, 1.3, 0.7$ Hz, 1H, ArH), 7.93 – 7.85 (m, 3H, ArH), 7.66 (ddd, $J = 8.5, 7.3, 1.4$ Hz, 1H, ArH), 7.47 – 7.33 (m, 4H, ArH), 7.19 (td, $J = 7.4, 1.1$ Hz, 2H, ArH), 7.12 (ddd, $J = 7.6, 1.3, 0.7$ Hz, 2H, ArH), 7.08 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, ArH), 6.86 (ddd, $J = 7.9, 7.3, 1.2$ Hz, 1H, ArH), 6.59 (dd, $J = 7.9, 1.5$ Hz, 1H, ArH), 6.49 (dd, $J = 7.5, 1.0$ Hz, 1H, ArH)
- ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 155.9 (C), 140.1 (C), 139.1 (C), 137.6 (C), 137.3 (C), 129.9 (C), 129.6 (CH), 128.9 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 127.3 (CH), 126.8 (C), 125.9 (CH), 125.1, 123.8 (CH), 123.5 (CH), 123.2 (C), 123.1 (CH), 121.7 (CH), 121.6 (CH), 120.7 (CH), 118.6 (CH), 115.1 (CH), 114.3 (CH), 57.4 (C spiro)
- HRMS calculated for $\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{N}$ 406.1595 $[\text{M}+\text{H}]^+$, found: 406.1594
- λ_{abs} [nm] ($\epsilon[10^4 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$) = 295 (3.0), 308 (1.6), 339 (0.7), 355 (0.9)

spiro[cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dipyridine-5,8'-indolo[3,2,1-de]acridine] (SIA-DAF)

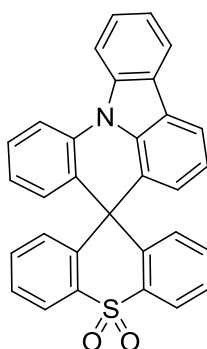


Spiro[cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dipyridine-5,8'-indolo[3,2,1-de]acridine] was synthesized following the general procedure using 9-(2-bromophenyl)-9H-carbazole (**1**) (1.00 g, 3.10 mmol), 5H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dipyridin-5-one (0.65 g, 3.57 mmol, 1.15 eq), and 2.5M n-BuLi solution (1.37 mL, 3.43 mmol, 1.11 eq). Recrystallized from a mixture of dichloromethane/methanol (1:1) giving a beige powder (0.52 g, 0.13 mmol). Yield: 41 %

- m.p: 298 °C
- IR (ATR, cm^{-1}): $\nu = 577, 623, 631, 650, 673, 681, 737, 744, 754, 768, 787, 816, 908, 1024, 1059, 1076, 1092, 1110, 1132, 1161, 1188, 1230, 1257, 1336, 1402, 1433, 1454, 1475, 1495, 1562, 1585, 1595, 1907, 1927, 3055, 3120$
- ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.65 (dd, $J = 4.8, 1.5$ Hz, 2H, ArH), 8.26 – 8.16 (m, 2H, ArH), 8.13 (ddd, $J = 7.8, 1.3, 0.6$ Hz, 1H, ArH), 7.85 (dd, $J = 7.7, 0.9$ Hz, 1H, ArH), 7.58 (ddd, $J = 8.5, 7.3, 1.3$ Hz, 1H, ArH), 7.43 (dd, $J = 7.8, 1.5$ Hz, 2H, ArH),

- 7.38 – 7.28 (m, 2H, ArH), 7.11 (dd, $J = 7.8, 4.8$ Hz, 2H, ArH), 7.01 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, ArH), 6.79 (ddd, $J = 7.9, 7.3, 1.1$ Hz, 1H, ArH), 6.51 (dd, $J = 7.9, 1.5$ Hz, 1H, ArH), 6.42 (dd, $J = 7.6, 0.9$ Hz, 1H, ArH)
- ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 157.8 (C), 151.0 (CH), 150.1 (C), 139.1 (C), 137.9 (C), 137.5 (C), 133.6 (CH), 129.3 (CH), 129.2 (CH), 127.5 (CH), 127.3 (C), 126.7 (C), 124.6 (CH), 124.0 (CH), 123.5 (C), 123.3 (CH), 123.2 (CH), 122.6 (C), 121.9 (CH), 121.8 (CH), 119.3 (CH), 115.3 (CH), 114.4 (CH), 53.4 (C spiro)
 - HRMS calculated for $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{N}_3$ 408.1500 $[\text{M}+\text{H}]^+$, found: 408.1500
 - λ_{abs} [nm] (ϵ [$10^4 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]) = 295 (1.1), 303 (0.8), 317 (0.7), 338 (0.2), 355 (0.3)

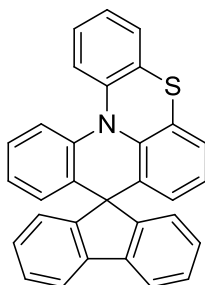
spiro[indolo[3,2,1-de]acridine-8,9'-thioxanthene] 10',10'-dioxide (SIA-TXO₂)



Spiro[indolo[3,2,1-de]acridine-8,9'-thioxanthene] 10',10'-dioxide was synthesized according to the general procedure using 9-(2-bromophenyl)-9H-carbazole (1.002 g, 3.110 mmol, 1 eq), 9H-thioxanthen-9-one 10,10-dioxide (1.664 g, 6.812 mmol, 2.19 eq) and 2.5M solution of *n*-BuLi (1.37 mL, 3.425 mmol, 1.10 eq). Recrystallized from a mixture of dichloromethane/methanol (1:1) giving a colorless powder. Yield: 44 %.

- m.p: over 320 °C
- IR (ATR, cm^{-1}): ν = 536, 550, 567, 580, 604, 648, 719, 750, 795, 933, 966, 1026, 1059, 1115, 1140, 115, 1230, 1257, 1294, 1338, 1435, 1456, 1479, 1497, 1591, 3010, 3024, 3055
- ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.29 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H, ArH), 8.20 (dd, $J = 8.0, 1.1$ Hz, 3H, ArH), 7.89 (dd, $J = 7.6, 0.9$ Hz, 1H, ArH), 7.66 (ddd, $J = 8.5, 7.3, 1.3$ Hz, 1H, ArH), 7.48 – 7.35 (m, 4H, ArH), 7.31 (ddd, $J = 8.6, 7.3, 1.4$ Hz, 2H, ArH), 7.16 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H, ArH), 7.06 (dd, $J = 8.2, 0.9$ Hz, 2H, ArH), 7.04 – 6.91 (m, 3H, ArH)
- ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 145.0 (C), 138.4 (C), 135.7 (C), 134.2 (C), 133.9 (C), 133.7 (CH), 133.2 (CH), 133.1 (CH), 132.6 (C), 128.6 (CH), 128.1 (CH), 127.3 (CH), 126.9 (C), 126.6 (CH), 126.2 (C), 124.1 (CH), 123.5 (CH), 122.9 (C), 122.5 (CH), 121.5 (CH), 121.4 (CH), 118.6 (CH), 114.6 (CH), 113.5 (CH), 48.8 (C Spiro)
- HRMS calculated for $\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{NaS}$ 492.1034 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, found 492.1032
- Elemental analysis calculated for $\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$: C, 79.29 %; H, 4.08 %; N, 2.98 %. Found: C 78.90 %; H 3.89 %; N, 2.70%
- λ_{abs} [nm] = 295, 338, 352

spiro[fluorene-9,9'-quinolino[3,2,1-kl]phenothiazine] (SQPTZ-F)

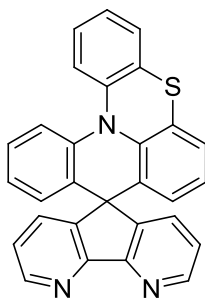


Spiro[fluorene-9,9'-quinolino[3,2,1-kl]phenothiazine] was obtained by following the general procedure, using 10-(2-bromophenyl)-10H-phenothiazine (0.759 g, 2.142 mmol, 1 eq), fluoren-9-one (0.439 g, 2.436 mmol, 1.14 eq), 2.5M *n*-BuLi solution (0.93 mL, 2.325 mmol, 1.09 eq).

Cyclisation was done in a mixture of acetic acid and hydrochloric acid (40/4 mL) at reflux for 2 hours. The crude was purified by flash chromatography on silica gel [column conditions: Silica cartridge 24 g (Serlabo); solid deposit on Celite®; λ detection: (254 nm and 280 nm); light petroleum/dichloromethane (9/1) at 20 mL/min; collected fraction: 20-35 min]. The product was recrystallised from a mixture of dichloromethane/ethanol (1:1) to give colorless powder. Yield: 80%.

- m.p: 220°C
- IR (ATR, cm^{-1}): $\nu = 571, 619, 648, 665, 721, 740, 787, 864, 914, 930, 974, 1034, 1113, 1157, 1227, 1252, 1277, 1296, 1315, 1433, 1477, 1579, 1913, 3014, 3062$.
- ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.95 – 7.89 (m, 1H, ArH), 7.78 – 7.71 (m, 1H, ArH), 7.60 – 7.50 (m, 2H, ArH), 7.48 – 7.40 (m, 2H, ArH), 7.38 (dd, $J = 7.7, 1.4$ Hz, 1H, ArH), 7.35 – 7.14 (m, 5H, ArH), 7.14 – 7.07 (m, 2H, ArH), 6.99 (td, $J = 7.5, 1.1$ Hz, 1H, ArH), 6.84 (ddd, $J = 8.0, 7.2, 1.2$ Hz, 1H, ArH), 6.76 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H, ArH), 6.55 (dd, $J = 7.9, 1.4$ Hz, 1H, ArH), 6.36 (dd, $J = 7.9, 1.4$ Hz, 1H, ArH)
- ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ : 154.3 (C), 150.8 (C), 143.5 (C), 143.0 (C), 139.7 (C), 139.6 (C), 137.7 (C), 133.3 (C), 131.1 (C), 129.01 (CH), 128.99 (CH), 128.93 (CH), 128.7 (CH), 128.28 (CH), 128.25 (CH), 127.9 (CH), 127.48 (CH), 127.47 (CH), 127.3 (C), 126.3 (CH), 125.4 (CH), 125.0 (CH), 124.7 (C), 124.6 (CH), 124.3 (CH), 124.2 (CH), 120.9 (CH), 120.7 (CH), 120.4 (CH), 119.3 (CH), 57.8 (C spiro)
- HRMS calculated for $\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{NS}$ 438.1316 $[\text{M}+\text{H}]^+$, found: 438.1315
- Elemental analysis calculated for $\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{NS}$: C 85.09 %; H 4.38 %; N 3.20 %; S 7.33 %, found: C, 84.96 %; H 4.38 %; N 3.37 %; S, 7.11 %
- λ_{abs} [nm] (ϵ [$10^4 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]) = 240 (3.4), 263 (5.4), 308 (2.5)

spiro[cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dipyridine-5,9'-quinolino[3,2,1-kl]phenothiazine] (SQPTZ-DAF)

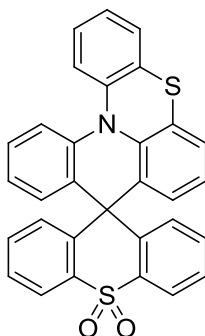


Spiro[cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dipyridine-5,9'-quinolino[3,2,1-kl]phenothiazine] was obtained by following the general procedure, using 10-(2-bromophenyl)-10H-phenothiazine (1.001 g, 2.826 mmol), 5H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dipyridin-5-one (0.594 g, 3.261 mmol, 1.15 eq) and a 2.5M solution of *n*-BuLi (1.24 mL, 3.100 mmol, 1.10 eq).

Crude product was dissolved in 1,2-dichlorobenzene (50 mL) and heated up to 170°C, then few drops of methanesulfonic acid were added and the mixture was warmed up at 170°C for 30 minutes. Then the mixture was purified according to the general procedure. The crude was purified by flash chromatography on silica gel [column conditions: Silica cartridge 24 g (Serlabo); solid deposit on Celite®; λ detection: (254 nm and 280 nm); light petroleum at 18 mL/min; collected fraction: 15-35 min]. The product was recrystallized from a mixture of dichloromethane/ethanol (1:1) to give a beige powder. Yield: 8%.

- m.p: over 310°C
- IR (ATR, cm^{-1}): ν = 550, 629, 640, 650, 669, 694, 721, 731, 750, 758, 769, 808, 914, 972, 1034, 1084, 1113, 1161, 1194, 1232, 1254, 1271, 1294, 1317, 1398, 1437, 1477, 1489, 1564, 1576, 2877, 2966, 3053
- ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.93 (dd, J = 4.8, 1.5 Hz, 1H, ArH), 8.59 (dd, J = 4.8, 1.5 Hz, 1H, ArH), 7.81 (dd, J = 7.8, 1.5 Hz, 1H, ArH), 7.59 (dd, J = 8.2, 1.2 Hz, 1H, ArH), 7.51 (dd, J = 7.8, 4.8 Hz, 1H, ArH), 7.49 – 7.39 (m, 3H, ArH), 7.33 (ddd, J = 8.1, 7.3, 1.6 Hz, 1H, ArH), 7.30 – 7.24 (m, 1H, ArH), 7.24 – 7.18 (m, 1H, ArH), 7.16 (dd, J = 7.7, 1.4 Hz, 1H, ArH), 7.03 (dd, J = 7.8, 4.8 Hz, 1H, ArH), 6.90 (ddd, J = 8.0, 7.3, 1.3 Hz, 1H, ArH), 6.82 (t, J = 7.8 Hz, 1H, ArH), 6.59 (dd, J = 8.0, 1.4 Hz, 1H, ArH), 6.38 (dd, J = 7.9, 1.3 Hz, 1H, ArH)
- ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 160.3 (C), 155.7 (C), 151.6 (CH), 150.5 (CH), 148.6 (C), 145.0 (C), 143.0 (C), 139.8 (C), 139.6 (C), 135.2 (CH), 131.7 (CH), 130.9 (C), 129.1 (CH), 128.9 (C), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 127.2 (C), 127.0 (CH), 126.8 (CH), 125.3 (CH), 125.2 (C), 124.8 (CH), 124.7 (CH), 124.6 (CH), 124.5 (CH), 124.3 (CH), 120.6 (CH), 119.2 (CH), 53.9 (C spiro)
- HRMS calculated for $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}$ 440.1221 $[\text{M}+\text{H}]^+$, found: 440.1220
- λ_{abs} [nm] = 262, 317

spiro[quinolino[3,2,1-kl]phenothiazine-9,9'-thioxanthene] 10',10'-dioxide (SQPTZ-TXO₂)

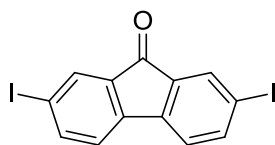


Spiro[quinolino[3,2,1-kl]phenothiazine-9,9'-thioxanthene] 10',10'-dioxide was obtained by following the general procedure using 10-(2-bromophenyl)-10H-phenothiazine (1.003 g, 2.831 mmol), 9H-thioxanthen-9-one 10,10-dioxide (0.793 g, 3.246 mmol, 1.15 eq) and a 2.5M solution of *n*-BuLi (1.24 mL, 3.100 mmol, 1.10eq).

Cyclisation was done in a mixture of acetic acid and hydrochloric acid (40/4 mL) at reflux for 2 hours. The crude was purified by flash chromatography on silica gel [column conditions: Silica cartridge 24 g (Serlabo); solid deposit on Celite®; λ detection: (254 nm and 280 nm); light petroleum at 18 mL/min; collected fraction: 15-35 min]. Yield: 80%.

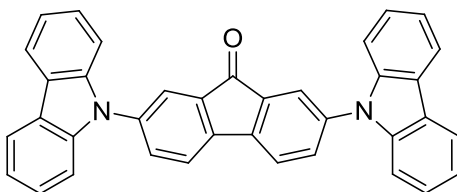
- mp: 283°C
- IR (ATR, cm⁻¹): ν = 536, 571, 592, 644, 719, 731, 750, 787, 868, 1059, 1113, 1146, 1159, 1228, 1248, 1265, 1296, 1323, 1435, 1475, 1489, 1578, 3024, 3062, 3656
- ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ: 8.22 (ddd, *J* = 8.0, 1.4, 0.4 Hz, 1H), 8.12 (ddd, *J* = 8.0, 1.4, 0.6 Hz, 1H), 7.64 – 7.57 (m, 1H), 7.56 – 7.35 (m, 5H), 7.35 – 7.18 (m, 6H), 7.09 (ddd, *J* = 8.2, 1.2, 0.5 Hz, 1H), 6.95 (ddd, *J* = 8.2, 7.0, 1.3 Hz, 1H), 6.92 – 6.85 (m, 2H), 6.63 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 1H)
- ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ: 145.0 (C), 143.7 (C), 143.3 (C), 138.9 (C), 137.4 (C), 137.1 (C), 134.9 (CH), 134.6 (C), 133.9 (CH), 133.8 (C), 133.1 (CH), 132.9 (C), 131.9 (CH), 131.1 (CH), 130.0 (CH), 129.2 (CH), 129.0 (CH), 128.7 (CH), 128.3 (CH), 128.2 (CH), 127.8 (C), 127.2 (CH), 125.4 (CH), 125.2 (CH), 125.0 (CH), 124.8 (C), 123.3 (CH), 122.2 (CH), 121.4 (CH), 119.2 (CH), 49.2 (C spiro)
- HRMS calculated for C₃₁H₂₀NO₂S₂ 502.0935, found 502.0933 [M+H]⁺
- λ_{abs} [nm] = 266, 279, 308

2,7-diiodo-9H-fluoren-9-one



9H-fluorenone (21.64 g, 119.87 mmol) and orthoperiodic acid (13.62 g, 59.75 mmol, 0.50 eq) were dissolved in a mixture of acetic acid (164 mL) sulfuric acid (32 mL) and water (4 mL), and then the solution was heated up to reflux until 9h-fluorenone was completely dissolved, and cooled down to 70°C. Iodine (30.73 g, 242.15 mmol, 2.02 eq) was added to the solution, and the mixture was heated up to 85°C and stirred overnight. The mixture was allowed to cold down to room temperature and filtrated. The crude product was dried and after recrystallized in acetic acid, to give a yellow powder (49.22 g, 113.94 mmol). Yield: 95 %. All the data were in accordance with the literature.

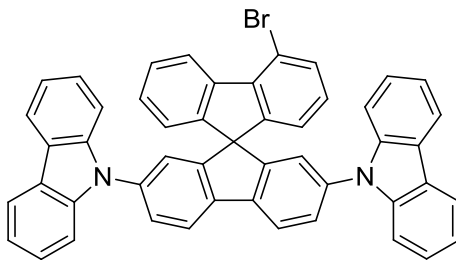
2,7-di(9H-carbazol-9-yl)-9H-fluoren-9-one



2,7-diiodo-9H-fluoren-9-one (**1**) (5.031 g, 11.646 mmol), potassium tribasic phosphate (14.967 g, 70.509 mmol, 6.05 eq), copper oxide (I) (5.826 g, 30.591 mmol, 2.63 eq), carbazole (4.965 g, 29.693 mmol, 2.55 eq) and TMEDA (100 μ L, 0.671 mmol, 0.06 eq) were dissolved in 1,2-dichlorobenzene (90 mL) under argon atmosphere. The mixture was heated up to reflux and stirred for 48 hours. The mixture was allowed to cold down to room temperature and saturated ammonium chloride solution (100 mL) was added to the mixture. Dichloromethane was used for extraction (3 x 100mL) and the combined organic layers were dried over magnesium sulfate, and concentrated under reduce pressure. The crude product was recrystallized in acetic acid to give an orange product (5.470 g, 10.713 mmol). Yield: 92%.

- m.p: 216 °C
- ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ : 8.18 (dt, $J = 7.7, 1.0$ Hz, 2H), 7.94 – 7.88 (m, 2H), 7.81 (dd, $J = 7.9, 2.0$ Hz, 1H), 7.53 – 7.43 (m, 4H), 7.33 (ddd, $J = 8.1, 6.3, 1.9$ Hz, 2H)
- ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ : 192.2 (C=O), 143.0 (C), 141.0 (C), 139.3 (C), 136.7 (C), 133.6 (CH), 126.7 (CH), 124.1 (C), 123.4 (CH), 122.5 (CH), 120.94 (CH), 120.91 (CH), 110.3 (CH)
- HRMS calculated for $\text{C}_{37}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}$: 511.1805, found: 511.1807 $[\text{M}+\text{H}]^+$

9,9'-(4'-bromo-9,9'-spirobi[fluorene]-2,7-diyl)bis(9H-carbazole)

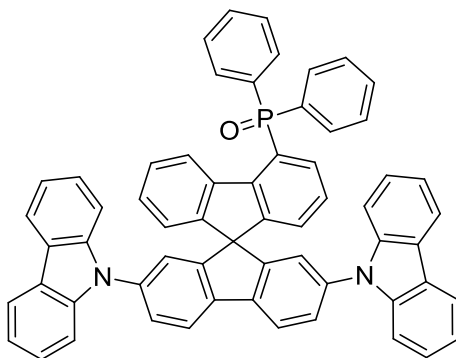


2,2'-dibromo-1,1'-biphenyl (2.691 g, 8.625 mmol, 1.10 eq) was dissolved in dry THF (60 mL) under argon atmosphere, and cooled to -80°C for 10 minutes. A 2.5M n-BuLi solution (3.6 mL, 9.000 mmol, 1.15 eq) was added dropwise at -80°C , the temperature and stirring were maintained for half an hour. Then, 2,7-di(9H-carbazol-9-yl)-9H-fluoren-9-one (**2**) (4.009 g, 7.852 mmol) dissolved in dry THF (60 mL) was added dropwise to the lithiated solution. The solution was maintained at -80°C for one hour, and allowed to warm up to room temperature overnight.

Few drops of absolute ethanol were added and solvents were removed under vacuum, and without other further purification acetic acid and hydrochloric acid was added to the crude product. The solution was heated up to 100°C for one hour, and then poured onto ice. Recrystallized in a mixture of dichloromethane/methanol to give a colorless powder (1.995 g). Yield: 35%.

- HRMS calculated for $\text{C}_{49}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Br}$: 725.1587, found: 725.1592 $[\text{M}+\text{H}]^{+}$.

(2',7'-di(9H-carbazol-9-yl)-9,9'-spirobi[fluoren]-4-yl)diphenylphosphine oxide (2,7-diCbz-SBF-4'-POPh₂)

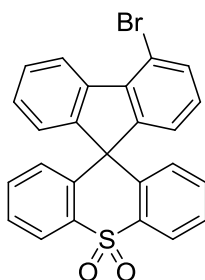


9,9'-(4'-bromo-9,9'-spirobi[fluorene]-2,7-diyl)bis(9H-carbazole) (**3**) (1.250 g, 1.723 mmol) was dissolved in dry THF (60 mL) under argon atmosphere, and cooled down to -80°C . A 2.5M n-BuLi solution (0.79 mL, 1.975 mmol, 1.15 eq) was added dropwise at -80°C , the temperature and stirring were maintained for half an hour. Then chlorodiphenylphosphine (0.495 g, 2.244 mmol, 1.30 eq) was added dropwise to the lithiated solution. The solution was maintained at -80°C for one hour and allowed to warm up to room temperature overnight.

Few drops of absolute ethanol were added and solvents were removed under vacuum, and the crude product was dissolved in dichloromethane (50 mL) and a 30% solution of hydrogen peroxide (10 mL) was added. The solution was vigorously stirred overnight at room temperature. The organic layer was washed several times with water. The dichloromethane was removed under vacuum, and the crude product was purified by flash chromatography. to give a colorless powder (1.202 g, 1.419 mmol). Yield: 82 %.

- m.p: over 300 °C
- ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ : 8.59 – 8.51 (m, 1H, ArH), 8.08 (d, J = 8.1 Hz, 2H, ArH), 8.04 – 7.99 (m, 4H, ArH), 7.61 (dd, J = 8.1, 2.0 Hz, 2H, ArH), 7.54 – 7.44 (m, 4H, ArH), 7.31 – 7.12 (m, 14H, ArH), 7.11 – 6.90 (m, 9H, ArH), 6.88 – 6.81 (m, 3H, ArH)
- ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ : 150.97 (C), 150.86 (C), 150.72 (C), 148.29 (C), 148.29 (C), 145.94 (C), 145.84 (C), 141.03 (C), 140.72 (C), 140.69 (C), 140.64 (C), 138.00 (C), 134.58 (CH), 134.41 (CH), 133.81 (C), 132.52 (CH), 132.43 (C), 132.40 (CH), 132.39 (CH), 132.37 (CH), 129.14 (CH), 129.10 (CH), 128.94 (CH), 128.76 (C), 128.44 (CH), 128.09 (CH), 128.05 (CH), 127.62 (CH), 127.60 (CH), 127.45 (CH), 127.43 (C), 127.13 (CH), 126.52 (CH), 123.92 (C), 123.66 (CH), 122.86 (CH), 122.19 (CH), 120.79 (CH), 120.62 (CH), 110.14 (CH), 66.42 (C Spiro)
- ^{31}P NMR (121 MHz, CD_2Cl_2) δ : 30.35
- IR (ATR, cm^{-1}): ν = 530, 553, 573, 621, 644, 692, 719, 746, 822, 916, 997, 1101, 1117, 1196, 1227, 1311, 1333, 1404, 1446, 1470, 1491, 1597, 1892, 3022, 3053
- HRMS calculated for $\text{C}_{61}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{OP}$: 846.2794, found: 846.2788 M^+
- Elemental analysis calculated for $\text{C}_{61}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{OP}$: C, 86.50 %; H, 4.64 %; N, 3.31 %; O, 1.89 %; P, 3.66 %. Found: C, 86.22 %; H, 4.55 %; N, 3.17 %
- λ_{abs} [nm] (ϵ [$10^4 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]) = 293 (3.3), 350 (3.9)

4-bromospiro[fluorene-9,9'-thioxanthene] 10',10'-dioxide



2,2'-dibromo-1,1'-biphenyl (4.004 g, 12.833 mmol, 1 eq) was dissolved in dry THF (60 mL) under argon atmosphere, cooled at -78 °C and stirred during 10 minutes at this temperature. A 2.5M n-BuLi solution in hexanes (5.88 mL, 14.700 mmol, 1.15 eq) was then slowly injected via a syringe, at -78 °C. The resulting yellow mixture was stirred at the same temperature for 30 min. 9H-thioxanthen-9-one (3.005 g, 14.157 mmol, 1.10 eq) dissolved in dry THF (60 mL) was then added dropwise via a cannula, the mixture was stirred for another

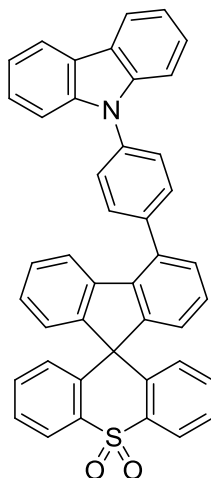
hour at -78 °C, and allowed to warm up to room temperature gradually overnight. Few drops of absolute ethanol were added to the solution and the solvents were removed under reduced pressure.

Without further purification, the crude product was dissolved in 1,2-dichlorobenzene (50 mL), and heated up to 150 °C. Then methanesulfonic acid (1 mL) was added and the solution. The mixture was stirred at this temperature for one hour, and then was poured in a mix of water/ice (100 mL). The organic layer was extracted three times with dichloromethane (3x50 mL), the combined organic extracts were dried over magnesium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure.

Without further purification, the crude product was dissolved in pure acetic acid (80 mL) and hydrogen peroxide (10 mL) was added. The mixture was heated up to reflux for three hours, and then the hot solution was filtered and the solid isolated. The filtrated solution was allowed to cool down to room temperature slowly. The precipitate formed was filtered again, and solids were combined to give (**1**) as a white-off powder (3.582g, 7.798 mmol). Yield: 61 %.

- m.p: 274 °C
- ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ: 8.75 – 8.70 (m, 1H, ArH), 8.20 (dd, *J* = 8.0, 1.1 Hz, 2H, ArH), 7.60 (dd, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 1H, ArH), 7.55 – 7.47 (m, 3H, ArH), 7.37 – 7.25 (m, 5H, ArH), 7.08 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, ArH), 6.58 (dd, *J* = 8.2, 0.7 Hz, 2H, ArH)
- ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ: 155.4 (C), 153.2 (C), 140.5 (C), 139.9 (C), 139.2 (C), 137.3 (C), 134.0 (CH), 133.3 (CH), 130.3 (CH), 130.2 (CH), 129.5 (CH), 129.1 (CH), 128.9 (CH), 126.1 (CH), 125.3 (CH), 124.5 (CH), 123.7 (CH), 117.5 (C), 58.3 (C spiro)
- HRMS calculated for C₂₅H₁₆BrS: 427.0151, found: 427.0153 [M+H]⁺
- IR (ATR, cm⁻¹): ν = 569, 592, 652, 687, 725, 744, 756, 771, 794, 916, 1057, 1076, 1134, 1147, 1159, 1286, 1423, 1439, 1473, 1564, 1579, 1591, 3025, 3059, 3076

4-(4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)spiro[fluorene-9,9'-thioxanthene] 10',10'-dioxide (4-PhCz-SFTXO₂)



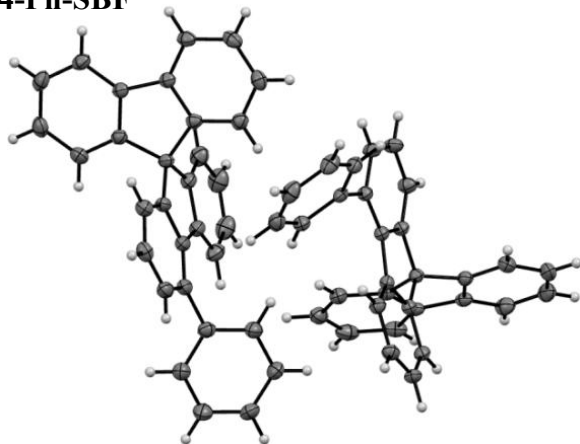
4-bromospiro[fluorene-9,9'-thioxanthene] 10',10'-dioxide (1.010 g, 2.199 mmol, 1 eq), 9-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-9H-carbazole (1.053 g, 2.852 mmol, 1.30 eq), potassium carbonate (0.914 g, 6.613 mmol, 3.01 eq), Pd(dppf)Cl₂ (0.056 g, 0.069 mmol, 0.03 eq) were dissolved in dry DMF (15 mL). The mixture was heated up to reflux and stirred overnight. After cooling to room temperature, saturated solution of ammonium chloride (50 mL) was added, and organic layer was extracted three times with dichloromethane (3x50 mL). The combined organic extracts were dried over magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica (dichloromethane in light petroleum 9/1) [column conditions: Silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; $\lambda_{\text{detection}}$: (254 nm, 280 nm); light petroleum/dichloromethane at 20 mL/min; collected fraction: 40-90 min. Recrystallized from acetic acid to give a beige powder (1.203 g, 1.935 mmol). Yield: 88 %.

- m.p: 206 °C
- ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ : 8.26 – 8.20 (m, 4H, ArH), 7.90 – 7.78 (m, 4H, ArH), 7.63 (d, J = 8.2 Hz, 2H, ArH), 7.52 (tdd, J = 8.3, 7.3, 1.2 Hz, 4H, ArH), 7.44 – 7.16 (m, 11H, ArH), 6.72 (dd, J = 8.2, 0.7 Hz, 2H, ArH).
- ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ : 153.9 (C), 153.6 (C), 141.5 (C), 141.0 (C), 140.6 (C), 140.2 (C), 138.3 (C), 138.2 (C), 138.1 (C), 137.6 (C), 133.3 (CH), 131.4 (CH), 131.1 (CH), (CH) 129.7 (CH), 129.4 (CH), 129.2 (CH), 129.0 (CH), 128.8 (CH), 127.8 (CH), 126.7 (CH), 126.3 (CH), 125.6 (CH), 124.1 (C), 123.9 (CH), 123.8 (CH), 120.9 (CH), 120.7 (CH), 110.4 (CH), 58.3 (C spiro)
- IR (ATR, cm⁻¹): ν = 567, 588, 598, 642, 694, 723, 742, 769, 808, 837, 918, 1059, 1136, 1149, 1163, 1230, 1294, 1452, 1477, 1513, 1597, 1705, 3021, 3057
- HRMS calculated for C₄₃H₂₈NO₂S: 622.1835, found: 622.1836
- Elemental analysis for C₄₃H₂₇NO₂S: C, 83.07 %; H, 4.38 %; N, 2.25 %; O, 5.15 %; S, 5.16 %. Found: C, 82.73 %; H, 4.41 %; N, 2.28 %; O, 4.93 %; S, 5.16%.
- λ_{abs} [nm] (ϵ [10⁴.L.mol⁻¹.cm⁻¹]) = 292 (2.9), 339 (0.7)

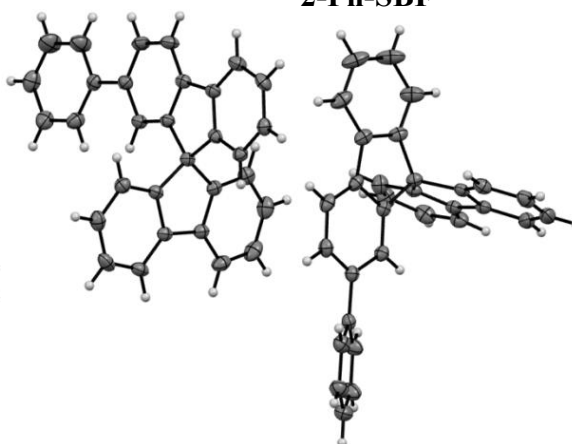
X-Ray

Crystal data and structure refinement for compounds **4-Ph-SBF** and **2-Ph-SBF**

4-Ph-SBF

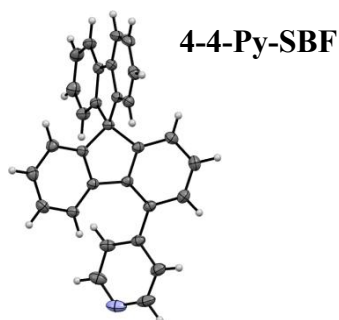


2-Ph-SBF



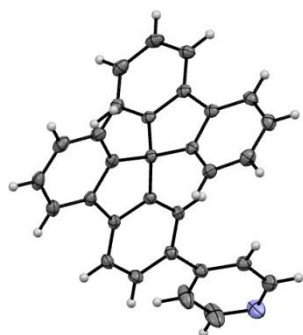
Identification code	4-Ph-SBF	2-Ph-SBF
Empirical formula	C ₆₂ H ₄₀	C ₆₂ H ₄₀
Formula weight	784.94	784.94
Temperature	150(2) K	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	P-1	P-1
Unit cell dimensions	a = 9.7817(3) Å a = 106.1120(10)°	a = 10.9027(4) Å a = 102.1400(10)°
	b = 13.8740(5) Å b = 91.4430(10)°	b = 13.7902(6) Å b = 97.4710(10)°
	c = 16.0080(5) Å g = 92.9300(10)°	c = 15.7771(5) Å g = 111.5900(10)°
Volume	2082.65(12) Å ³	2099.47(14) Å ³
Z	2	2
Density (calculated)	1.252 Mg/m ³	1.242 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.071 mm ⁻¹	0.070 mm ⁻¹
F(000)	824	824
Crystal size	0.32 x 0.29 x 0.23 mm ³	0.26 x 0.24 x 0.09 mm ³
Theta range for data collection	1.33 to 27.50°	1.36 to 27.50°
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 20	-14 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 17, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	34015	20625
Independent reflections	9483 [R(int) = 0.0191]	9543 [R(int) = 0.0307]
Completeness to theta = 27.50°	99.1 %	98.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.984 and 0.978	0.994 and 0.982
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9483 / 0 / 559	9543 / 0 / 559
Goodness-of-fit on F2	1.057	1.074
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0581, wR2 = 0.1549	R1 = 0.0447, wR2 = 0.1128
R indices (all data)	R1 = 0.0660, wR2 = 0.1676	R1 = 0.0583, wR2 = 0.1272
Largest diff. peak and hole	0.903 and -0.389 e.Å ⁻³	0.261 and -0.269 e.Å ⁻³

Crystal data and structure refinement for **4-4Py-SBF**

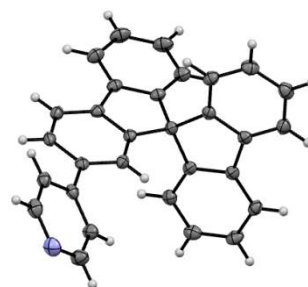


Identification code	4-4Py-SBF
Empirical formula	C ₃₀ H ₁₉ N
Formula weight	393.46
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 9.9614(3) Å, α = 90 °
	b = 9.8012(3) Å, β = 97.0710(10) °
	c = 20.6471(7) Å, γ = 90 °
Volume	2000.52(11) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.306 (g.cm ⁻³)
Absorption coefficient	0.075 mm ⁻¹
F(000)	824
Crystal size	0.39 x 0.35 x 0.31 mm
Crystal color	colorless
Theta range for data collection	1.99 to 27.53 °
h _{min} , h _{max}	-12, 10
k _{min} , k _{max}	-12, 12
l _{min} , l _{max}	-26, 26
Reflections collected / unique	17499 / 4588 [R(int) = 0.0306]
Reflections [I > 2σ]	3805
Completeness to theta _{max}	0.996
Absorption correction type	multi-scan
Max. and min. transmission	0.977, 0.971
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4588 / 0 / 280
Goodness-of-fit	1.046
Final R indices [I > 2σ]	R1 = 0.0417, wR2 = 0.1004
R indices (all data)	R1 = 0.052, wR2 = 0.1119
Largest diff. peak and hole	0.24 and -0.213 e-.Å ⁻³

Crystal data and structure refinement for 2-4Py-SBF

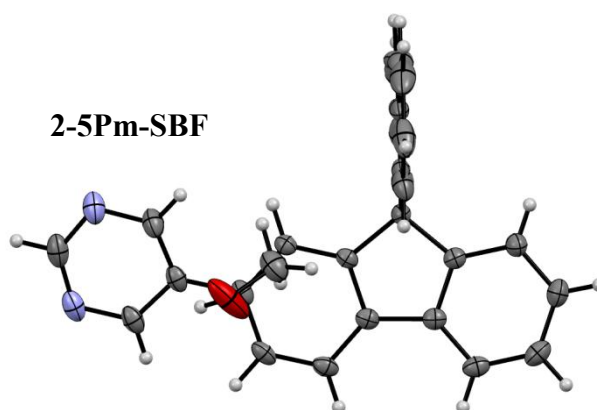


2-4Py-SBF



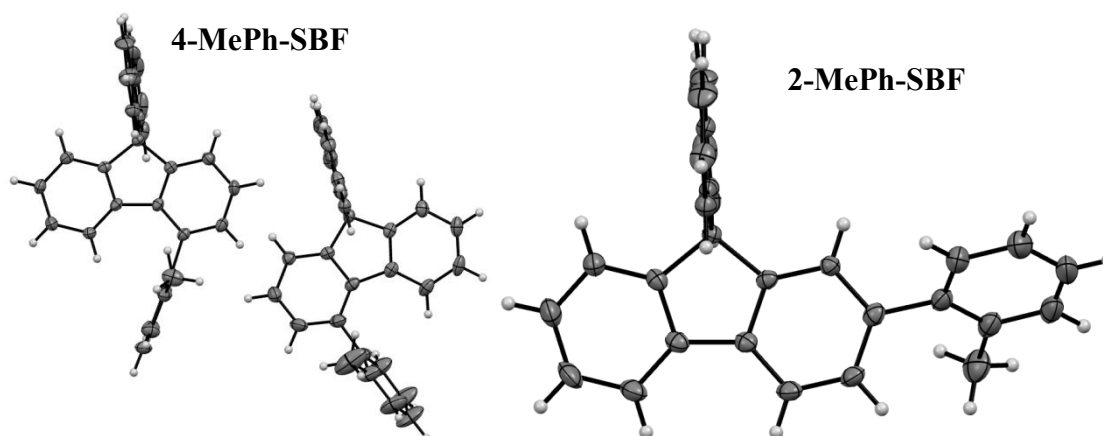
Identification code	2-4Py-SBF
Empirical formula	$C_{60}H_{38}N_2$
Extended formula	$2(C_{30}H_{19}N)$
Formula weight	786.92
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, $P2_1/c$
Unit cell dimensions	$a = 10.7952(3)$ Å, $\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.3404(2)$ Å, $\beta = 94.0020(10)^\circ$
	$c = 40.8653(11)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Volume	$4110.46(18)$ Å ³
Z, Calculated density	4, 1.272 (g.cm ⁻³)
Absorption coefficient	0.073 mm ⁻¹
F(000)	1648
Crystal size	0.58 x 0.36 x 0.15 mm
Crystal color	colorless
Theta range for data collection	1 to 27.53 °
h_min, h_max	-13, 14
k_min, k_max	-12, 11
l_min, l_max	-48, 52
Reflections collected / unique	35440 / 9403 [R(int) = 0.0338]
Reflections [$I > 2\sigma$]	7254
Completeness to theta_max	0.994
Absorption correction type	multi-scan
Max. and min. transmission	0.989 , 0.969
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	9403 / 0 / 559
Goodness-of-fit	1.028
Final R indices [$I > 2\sigma$]	R1 = 0.0453, wR2 = 0.11
R indices (all data)	R1 = 0.0638, wR2 = 0.1235
Largest diff. peak and hole	0.269 and -0.27 e-.Å ⁻³

Crystal data and structure refinement for **2-5Pm-SBF**



Identification code	2-5Pm-SBF
Empirical formula	C ₃₀ H ₂₂ N ₂ O
Formula weight	426.50
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P c a b
Unit cell dimensions	a = 8.4342(3) Å, a = 90°. b = 13.6588(5) Å, b = 90°. c = 38.5506(13) Å, g = 90°.
Volume	4441.1(3) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.276 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.078 mm ⁻¹
F(000)	1792
Crystal size	0.36 x 0.31 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	1.06 to 27.46°.
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 9, -17 ≤ k ≤ 16, -45 ≤ l ≤ 50
Reflections collected	21000
Independent reflections	5055 [R(int) = 0.0327]
Completeness to theta = 27.46°	99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.996 and 0.972
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5055 / 0 / 300
Goodness-of-fit on F ²	1.124
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0461, wR2 = 0.1246
R indices (all data)	R1 = 0.0711, wR2 = 0.1511
Largest diff. peak and hole	0.360 and -0.315 e.Å ⁻³

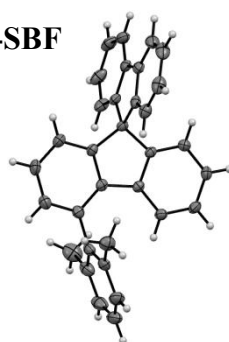
Crystal data and structure refinement for compounds **4-MePh-SBF** and **2-MePh-SBF**



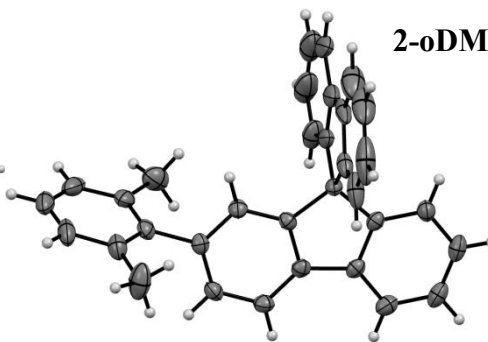
Identification code	4-MePh-SBF	2-MePh-SBF
Empirical formula	C ₆₄ H ₄₄	C ₃₂ H ₂₂
Formula weight	812.99	406.5
Temperature	150(2) K	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	P -1	Cc
Unit cell dimensions	a = 10.6361(6) Å, a = 104.318(2)° b = 15.0101(9) Å, b = 108.364(2)° c = 15.3095(8) Å, g = 93.433(2)°	a = 11.0879(8) Å, α = 90 ° b = 13.4571(12) Å, β = 101.218(3) ° c = 15.2859(10) Å, γ = 90 °
Volume	2222.2(2) Å ³	2237.2(3) Å ³
Z	2	4
Density (calculated)	1.215 Mg/m ³	1.207 (g.cm ⁻³)
Absorption coefficient	0.069 mm ⁻¹	0.068 mm ⁻¹
F(000)	856	856
Crystal size	0.1 x 0.06 x 0.01 mm ³	0.32 x 0.22 x 0.19 mm
Theta range for data collection	2.302 to 27.580°	2.41 to 27.5 °
Index ranges	-13<=h<=13, -19<=k<=19, -18<=l<=19	-14<=h<=14, -17<=k<=13, -19<=l<=13
Reflections collected	10190	7785
Independent reflections	10190 [R(int) = 0.087]	4141 [R(int) = 0.0266]
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	1
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10190 / 0 / 579	4141 / 2 / 290
Goodness-of-fit on F2	1.025	1.043
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0700, wR2 = 0.1837	R1 = 0.0373, wR2 = 0.0939
R indices (all data)	R1 = 0.1117, wR2 = 0.2035	R1 = 0.0413, wR2 = 0.0976
Largest diff. peak and hole	0.412 and -0.369 e.Å ⁻³	0.162 and -0.263 e.Å ⁻³

Crystal data and structure refinement for compounds **4-oDMPH-SBF** and **2-oDMPH-SBF**

4-oDMPH-SBF



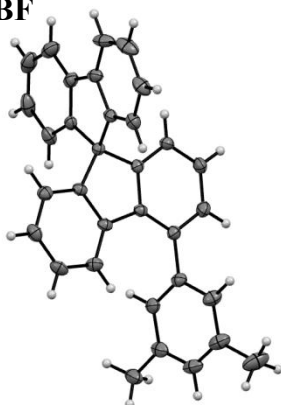
2-oDMPH-SBF



Identification code	4-oDMPH-SBF	2-oDMPH-SBF
Empirical formula	$C_{33.50}H_{25}Cl$	$C_{33}H_{24}$
Extended formula	$2C_{33}H_{24}, 0.5(CH_2Cl_2)$	
Formula weight	462.99	420.52
Temperature	150(2) K	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P21/c	orthorhombic, P21cn
Unit cell dimensions	a = 15.323(2) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 8.2281(15) Å, $\beta = 107.190(7)^\circ$ c = 20.363(4) Å, $\gamma = 90^\circ$	a = 8.8218(5) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 11.0606(7) Å, $\beta = 90^\circ$ c = 24.3583(19) Å, $\gamma = 90^\circ$
Volume	2452.8(8) Å ³	2376.7(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.254 (g.cm ⁻³)	4, 1.175 (g.cm ⁻³)
Absorption coefficient	0.176 mm ⁻¹	0.066 mm ⁻¹
F(000)	972	888
Crystal size	0.23 x 0.16 x 0.05 mm	0.11 x 0.03 x 0.02 mm
Crystal color	colorless	colorless
Theta range for data collection	2.09 to 27.52 °	1.67 to 27.49 °
h_min, h_max	-19, 19	-11, 10
k_min, k_max	-10, 10	-14, 12
l_min, l_max	-26, 18	-31, 31
Reflections collected / unique	15978 / 5617 [R(int) = 0.0351]	11283 / 4718 [R(int) = 0.0412]
Reflections [I>2σ]	4207	3632
Completeness to theta_max	0.994	0.995
Absorption correction type	multi-scan	multi-scan
Max. and min. transmission	0.991, 0.967	0.999, 0.998
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5617 / 0 / 318	4718 / 1 / 300
Goodness-of-fit	1.048	1.062
Final R indices [I>2σ]	R1 = 0.0588, wR2 = 0.164	R1 = 0.0543, wR2 = 0.1372
R indices (all data)	R1 = 0.0808, wR2 = 0.1879	R1 = 0.0787, wR2 = 0.164
Largest diff. peak and hole	0.581 and -0.807 e ⁻ .Å ⁻³	0.481 and -0.278 e ⁻ .Å ⁻³

Crystal data and structure refinement for compounds **4-mDMPH-SBF** and **2-mDMPH-SBF**

4-mDMPH-SBF

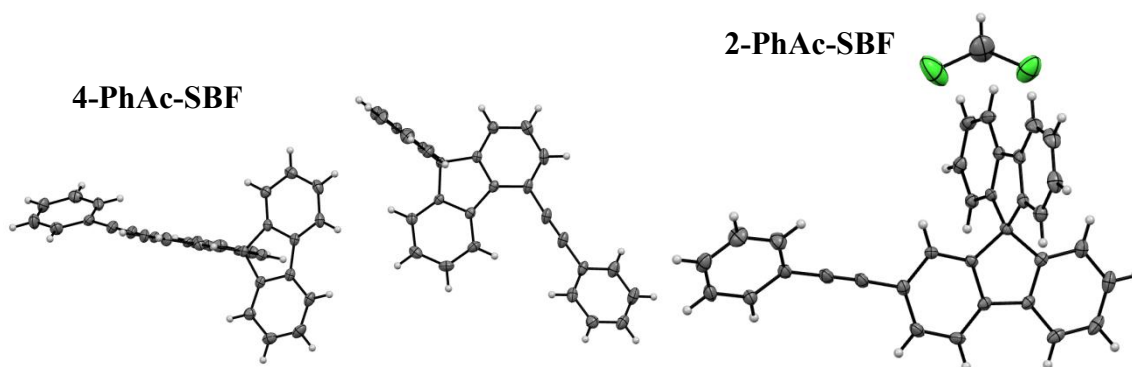


2-mDMPH-SBF



Identification code	4-mDMPH-SBF	2-mDMPH-SBF
Empirical formula	C ₃₃ H ₂₄	C ₆₆ H ₄₈
Extended formula	-	2(C ₃₃ H ₂₄)
Formula weight	420.52	841.04
Temperature	150(2) K	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system, space group	orthorhombic, P 21 21 21	monoclinic, P c
Unit cell dimensions	a = 8.5409(4) Å, α = 90 ° b = 15.2554(7) Å, β = 90 ° c = 17.5358(6) Å, γ = 90 °	a = 8.4416(3) Å, α = 90 ° b = 20.9639(9) Å, β = 92.592(2) ° c = 13.0405(6) Å, γ = 90 °
Volume	2284.8(3) Å ³	2305.40(17) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.222 (g.cm ⁻³)	2, 1.212 (g.cm ⁻³)
Absorption coefficient	0.069 mm ⁻¹	0.068 mm ⁻¹
F(000)	888	888
Crystal size	0.3 x 0.12 x 0.09 mm	0.26 x 0.25 x 0.09 mm
Crystal color	colorless	colorless
Theta range for data collection	1.77 to 27.51 °	0.97 to 27.51 °
h_min, h_max	-7, 11	-10, 10
k_min, k_max	-19, 19	0, 27
l_min, l_max	-22, 18	0, 16
Reflections collected / unique	11807 / 5125 [R(int) = 0.0253]	5234 / 5234 [R(int) = ?]
Reflections [I>2σ]	4470	4095
Completeness to theta_max	0.995	0.986
Absorption correction type	multi-scan	multi-scan
Max. and min. transmission	0.994, 0.99	0.994, 0.982
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5125 / 0 / 300	5234 / 2 / 599
Goodness-of-fit	1.128	1.023
Final R indices [I>2σ]	R1 = 0.041, wR2 = 0.1029	R1 = 0.0476, wR2 = 0.1192
R indices (all data)	R1 = 0.0522, wR2 = 0.1204	R1 = 0.068, wR2 = 0.1356
Largest diff. peak and hole	0.355 and -0.395 e ⁻ .Å ⁻³	0.236 and -0.211 e ⁻ .Å ⁻³

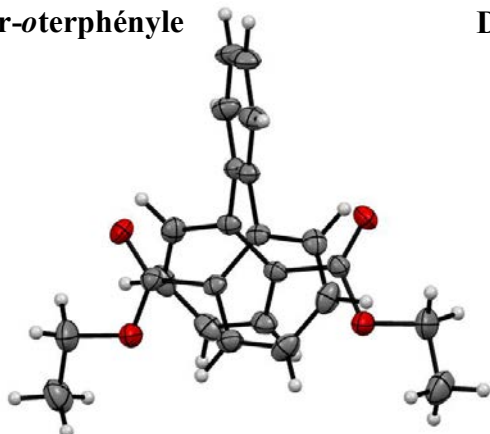
Crystal data and structure refinement for compounds **4-PhAc-SBF** and **2-PhAc-SBF**



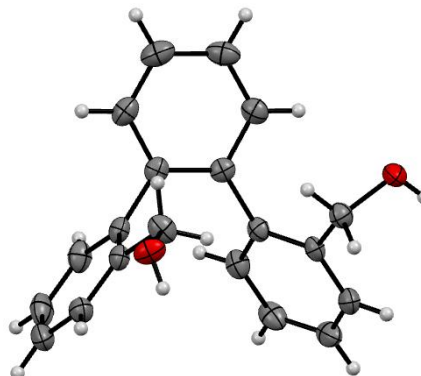
Identification code	4-PhAc-SBF	2-PhAc-SBF
Empirical formula	C ₃₃ H ₂₀	C ₃₄ H ₂₂ Cl ₂
Extended formula	-	C ₃₃ H ₂₀ , CH ₂ Cl ₂
Formula weight	416.49	501.42
Temperature	150(2) K	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, <i>P</i> -1	monoclinic, P21
Unit cell dimensions	a = 9.2387(3) Å, α = 100.2300(10) ° b = 15.0546(5) Å, β = 90.1640(10) ° c = 16.2448(4) Å, γ = 90.768(2) °	a = 11.0856(4) Å, α = 90 ° b = 8.9587(3) Å, β = 109.9650(10) ° c = 13.6136(5) Å, γ = 90 °
Volume	2223.26(12) Å ³	1270.75(8) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.244 (g.cm ⁻³)	2, 1.31 (g.cm ⁻³)
Absorption coefficient	0.071 mm ⁻¹	0.277 mm ⁻¹
F(000)	872	520
Crystal size	0.35 x 0.24 x 0.22 mm	0.24 x 0.18 x 0.09 mm
Crystal color	colorless	colorless
Theta range for data collection	1.37 to 27.55 °	1.59 to 27.49 °
h min, h max	-11, 11	-14, 13
k min, k max	-19, 19	-11, 9
l min, l max	-20, 21	-17, 14
Reflections collected / unique	22345 / 9870 [R(int) = 0.0243]	11873 / 5348 [R(int) = 0.0232]
Reflections [I>2σ]	8115	5055
Completeness to theta_max	0.964	0.999
Absorption correction type	multi-scan	multi-scan
Max. and min. transmission	0.985, 0.98	0.975, 0.942
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	9870 / 0 / 595	5348 / 1 / 325
Goodness-of-fit	1.122	1.068
Final R indices [I>2σ]	R1 = 0.0604, wR2 = 0.1524	R1 = 0.0454, wR2 = 0.1189
R indices (all data)	R1 = 0.0734, wR2 = 0.1609	R1 = 0.049, wR2 = 0.1298
Largest diff. peak and hole	0.493 and -0.33 e ⁻ .Å ⁻³	1.037 and -0.682 e ⁻ .Å ⁻³

Crystal data and structure refinement for compounds **diester-oterphényle**, and **diméthanol-oterphényle**

Diester-oterphényle

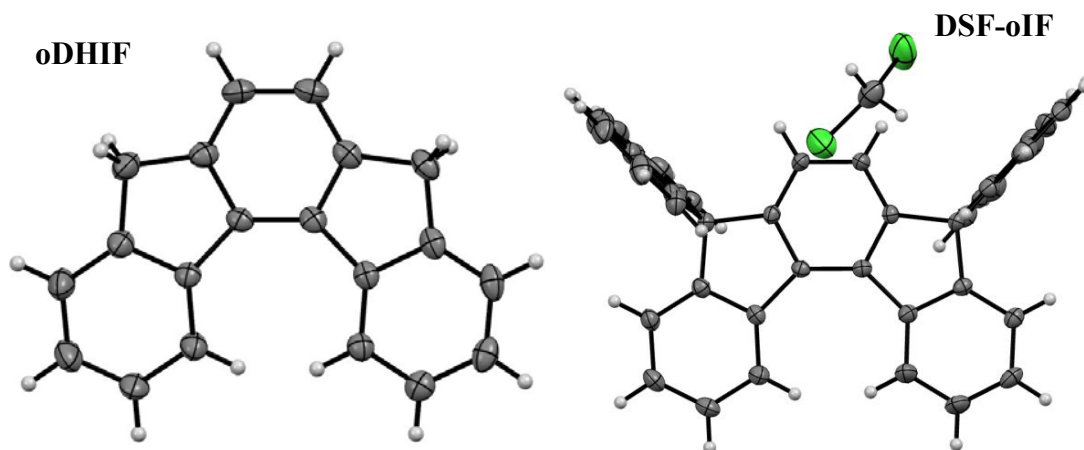


Diméthanol-oterphényle



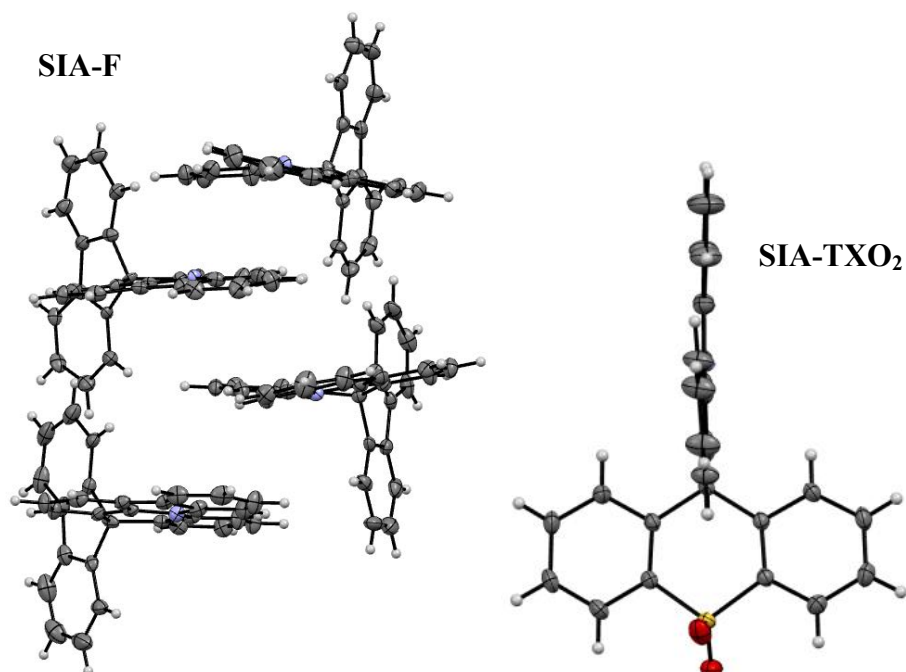
Identification code	Diester-oterphényle	Diméthanol-oterphényle
Empirical formula	C ₄₈ H ₄₄ O ₈	C ₂₀ H ₁₈ O ₂
Formula weight	748.83	290.34
Temperature	150(2) K	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Tetragonal	Orthorhombic
Space group	I 41 c d	P 21 c a
Unit cell dimensions	a = 14.9434(4) Å, a = 90°.	a = 8.0566(5) Å, a = 90°.
	b = 14.9434(4) Å, b = 90°.	b = 11.6991(6) Å, b = 90°.
	c = 17.7350(6) Å, g = 90°.	c = 16.2897(7) Å, g = 90°.
Volume	3960.32(17) Å ³	1535.39(14) Å ³
Z	4	4
Density (calculated)	1.256 Mg/m ³	1.256 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.085 mm ⁻¹	0.080 mm ⁻¹
F(000)	1584	616
Crystal size	0.24 x 0.21 x 0.12 mm ³	0.43 x 0.35 x 0.11 mm ³
Theta range for data collection	3.00 to 27.47°.	1.74 to 27.46°.
Index ranges	-19<=h<=19, -16<=k<=17, -22<=l<=19	-10<=h<=8, -15<=k<=15, -19<=l<=21
Reflections collected	8011	7060
Independent reflections	2164 [R(int) = 0.0335]	2853 [R(int) = 0.0208]
Completeness to theta = 27.47°	99.9 %	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.990 and 0.980	0.991 and 0.967
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2164 / 1 / 128	2853 / 1 / 201
Goodness-of-fit on F2	1.057	1.090
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0369, wR2 = 0.0827	R1 = 0.0321, wR2 = 0.0846
R indices (all data)	R1 = 0.0439, wR2 = 0.0876	R1 = 0.0369, wR2 = 0.0971
Absolute structure parameter	0.0(12)	-1.2(11)
Largest diff. peak and hole	0.174 and -0.215 e.Å ⁻³	0.153 and -0.170 e.Å ⁻³

Crystal data and structure refinement for compounds **oDHIF** and **DSF-oIF**



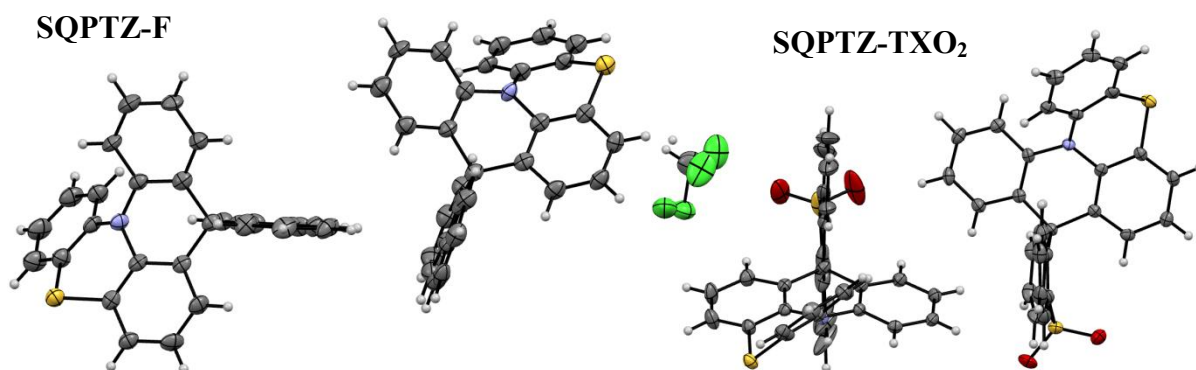
Identification code	oDHIF	DSF-oIF
Empirical formula	C ₂₀ H ₁₄	C ₄₅ H ₂₈ Cl ₂
Formula weight	254.31	639.57
Temperature	150(2) K	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	C2/c	P-1
Unit cell dimensions	a = 22.349(2) Å, a = 90°. b = 5.5150(4) Å, b = 93.285(3)°. c = 21.068(2) Å, c = 90°.	a = 11.8572(8) Å, α = 110.359(2) ° b = 11.9608(8) Å, β = 93.650(2) ° c = 13.3299(8) Å, γ = 111.777(2) °
Volume	2592.5(4) Å ³	1605.05(18) Å ³
Z	8	2
Density (calculated)	1.303 Mg/m ³	1.323 (g.cm ⁻³)
Absorption coefficient	0.074 mm ⁻¹	0.236 mm ⁻¹
F(000)	1072	664
Crystal size	0.22 x 0.11 x 0.05 mm	0.53 x 0.45 x 0.38 mm
Theta range for data collection	1.83 to 27.48°	1.67 to 27.5 °
Index ranges	-28 ≤ h ≤ 28, -6 ≤ k ≤ 7, -27 ≤ l ≤ 27	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -13 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	13894	25715
Independent reflections	2961 [R(int) = 0.0737]	7286 [R(int) = 0.0269]
Completeness to theta = 27.48°	99.9 %	98.5%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	multi-scan
Max. and min. transmission	0.996 and 0.990	?, ?
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2961 / 0 / 181	7286 / 0 / 424
Goodness-of-fit on F2	1.025	1.057
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0553, wR2 = 0.1360	R1 = 0.058, wR2 = 0.1606
R indices (all data)	R1 = 0.1119, wR2 = 0.1844	R1 = 0.0712, wR2 = 0.1809
Largest diff. peak and hole	0.268 and -0.293 e.Å ⁻³	1.465 and -1.021 e.Å ⁻³

Crystal data and structure refinement for compounds **SIA-F** and **SIA-TXO₂**



Identification code	SIA-F	SIA-TXO₂
Empirical formula	C ₃₁ H ₁₉ N	C ₃₁ H ₁₉ NO ₂ S
Formula weight	405.47	469.53
Temperature	150(2) K	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P 1	triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 11.4724(8) Å, α = 91.414(4) °	a = 8.8559(10) Å, α = 77.196(4) °
	b = 13.8188(11) Å, β = 113.598(3) °	b = 9.8766(11) Å, β = 86.183(4) °
	c = 14.0714(11) Å, γ = 93.956(4) °	c = 13.1084(15) Å, γ = 78.300(4) °
Volume	2036.0(3) Å ³	1094.5(2) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.323 (g.cm ⁻³)	2, 1.425 (g.cm ⁻³)
Absorption coefficient	0.076 mm ⁻¹	0.18 mm ⁻¹
F(000)	848	488
Crystal size	0.32 x 0.25 x 0.02 mm	0.26 x 0.25 x 0.11 mm
Crystal color	colorless	colorless
Theta range for data collection	1.48 to 27.42 °	1.59 to 27.49 °
h_min, h_max	-14, 14	-11, 11
k_min, k_max	-17, 16	-9, 12
l_min, l_max	-17, 18	-16, 17
Reflections collected / unique	18516 / 14089 [R(int) = 0.032]	17980 / 4985 [R(int) = 0.0258]
Reflections [I>2σ]	10563	4384
Completeness to theta_max	0.974	0.992
Absorption correction type	multi-scan	multi-scan
Max. and min. transmission	0.998, 0.977	0.98, 0.954
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	14089 / 3 / 1153	4985 / 0 / 316
Goodness-of-fit	1.067	1.112
Final R indices [I>2σ]	R1 = 0.0806, wR2 = 0.2114	R1 = 0.0399, wR2 = 0.1063
R indices (all data)	R1 = 0.1098, wR2 = 0.2348	R1 = 0.0473, wR2 = 0.1203
Largest diff. peak and hole	0.496 and -0.464 e ⁻ .Å ⁻³	0.412 and -0.396 e ⁻ .Å ⁻³

Crystal data and structure refinement for compounds **SQPTZ-F** and **SQPTZ-TXO₂**



Identification code	SQPTZ-F	SQPTZ-TXO₂
Empirical formula	C ₆₂ H ₃₈ N ₂ S ₂	C _{31.5} H _{20.5} ClNO ₂ S ₂
Extended formula	2(C ₃₁ H ₁₉ NS)	C ₃₁ H ₁₉ NO ₂ S ₂ , C ₃₁ H ₂₀ NO ₂ S ₂ , CH ₂ Cl ₂
Formula weight	875.06	544.05
Temperature	150(2) K	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, <i>P</i> ² ₁ /a	triclinic, <i>P</i> -1
Unit cell dimensions	a = 8.9455(12) Å, α = 90 °	a = 8.4549(4) Å, α = 76.751(2) °
	b = 23.946(4) Å, β = 98.420(5) °	b = 12.0556(6) Å, β = 80.657(2) °
	c = 20.453(3) Å, γ = 90 °	c = 25.2183(15) Å, γ = 86.893(2) °
Volume	4334.0(11) Å ³	2468.5(2) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.341 (g.cm ⁻³)	4, 1.464 (g.cm ⁻³)
Absorption coefficient	0.17 mm ⁻¹	0.357 mm ⁻¹
F(000)	1824	1124
Crystal size	0.11 x 0.1 x 0.01 mm	0.12 x 0.03 x 0.02 mm
Crystal color	colorless	colorless
Theta range for data collection	1.01 to 27.55 °	0.84 to 27.53 °
h min, h max	-11, 11	-10, 10
k min, k max	-31, 31	-15, 15
l min, l max	-26, 26	-32, 32
Reflections collected / unique	37464 / 9921 [R(int) = 0.1417]	26401 / 11229 [R(int) = 0.0527]
Reflections [I > 2σ]	4820	7117
Completeness to theta_max	0.991	0.988
Absorption correction type	multi-scan	multi-scan
Max. and min. transmission	0.998, 0.981	0.993, 0.987
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9921 / 0 / 595	11229 / 0 / 698
Goodness-of-fit	1.027	1.023
Final R indices [I > 2σ]	R1 = 0.0987, wR2 = 0.248	R1 = 0.0587, wR2 = 0.1483
R indices (all data)	R1 = 0.1937, wR2 = 0.3069	R1 = 0.1037, wR2 = 0.1897
Largest diff. peak and hole	0.802 and -0.502 e ⁻ .Å ⁻³	0.915 and -1.168 e ⁻ .Å ⁻³

DSC analysis

Chapitre 2

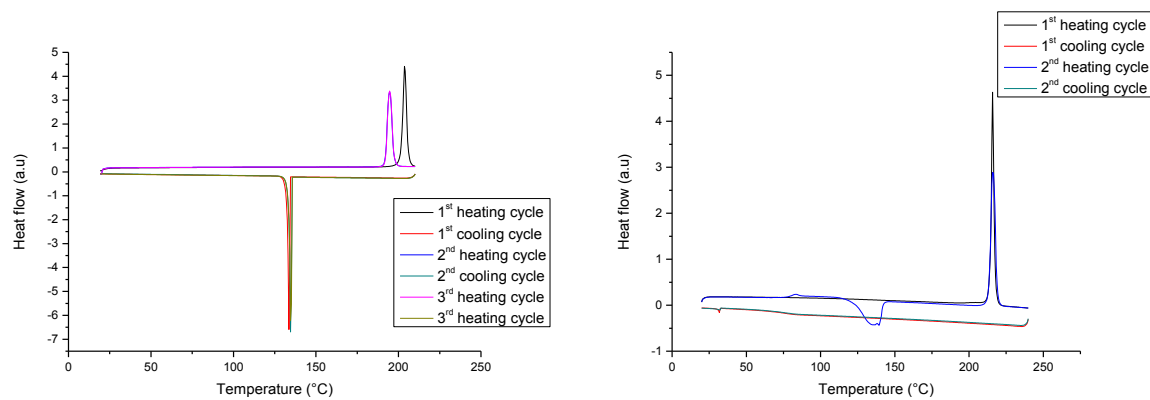


Figure 1 : DSC curves of **9,9'-SBF** and **4-Ph-SBF**

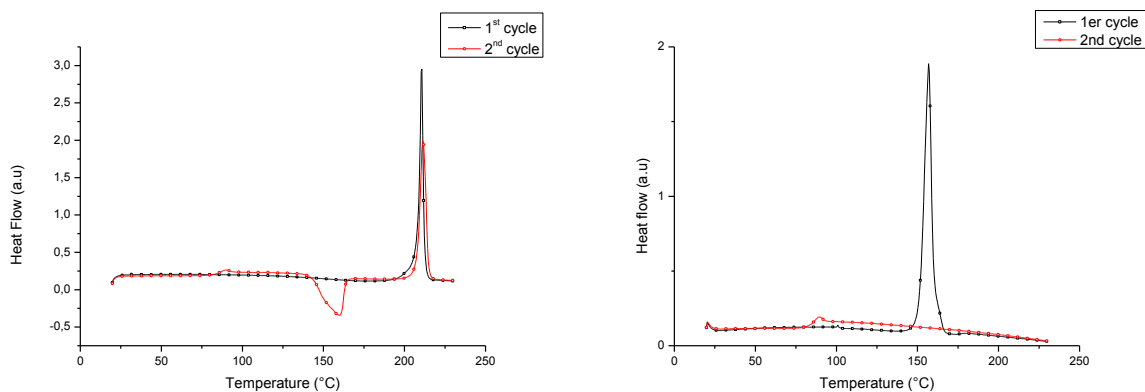


Figure 2 : DSC curves of **4-2Py-SBF** and **4-3Py-SBF**

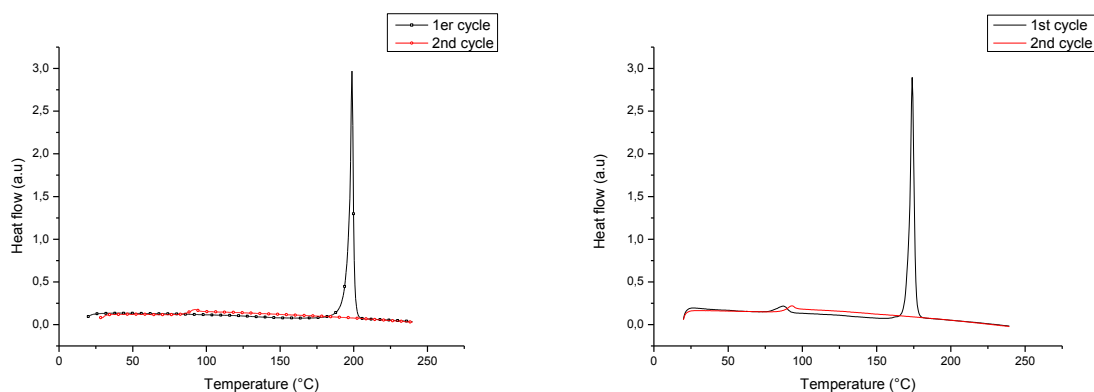


Figure 3 : DSC curves of **4-4Py-SBF** and **4-5Pm-SBF**

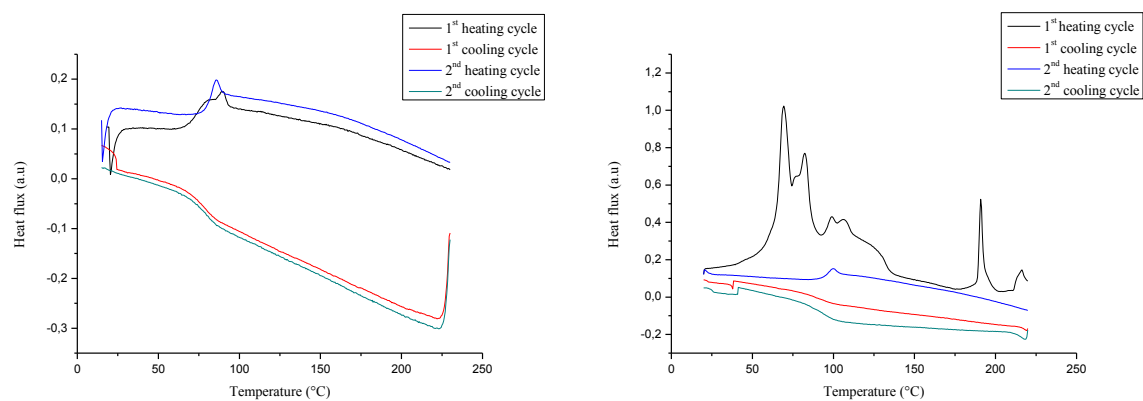


Figure 4 : DSC curves of **2-Ph-SBF** and **2-4Py-SBF**

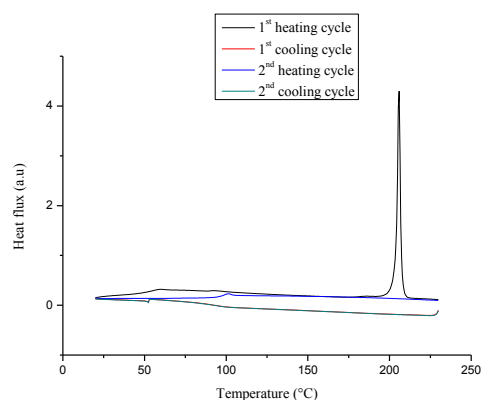


Figure 5 : DSC curves of **2-5Pm-SBF**

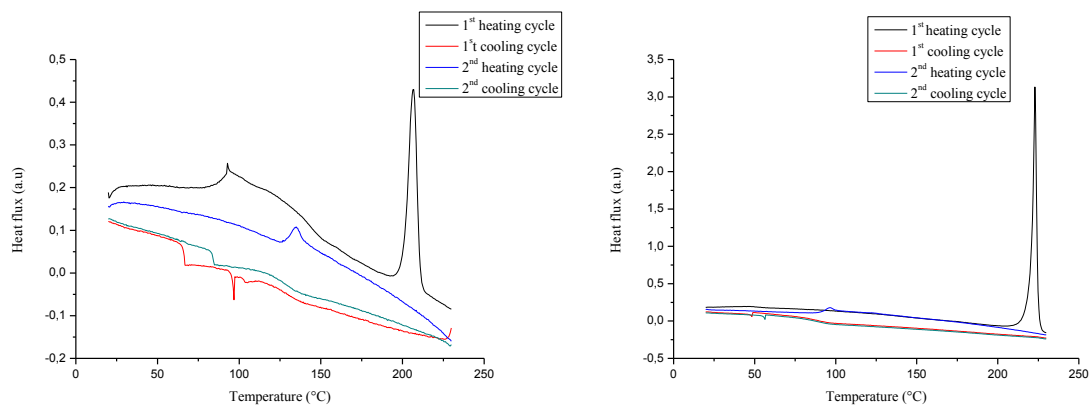


Figure 6 : DSC curves of **4-PhCz-SBF** and **4-TMxPh-SBF**

Chapitre 3

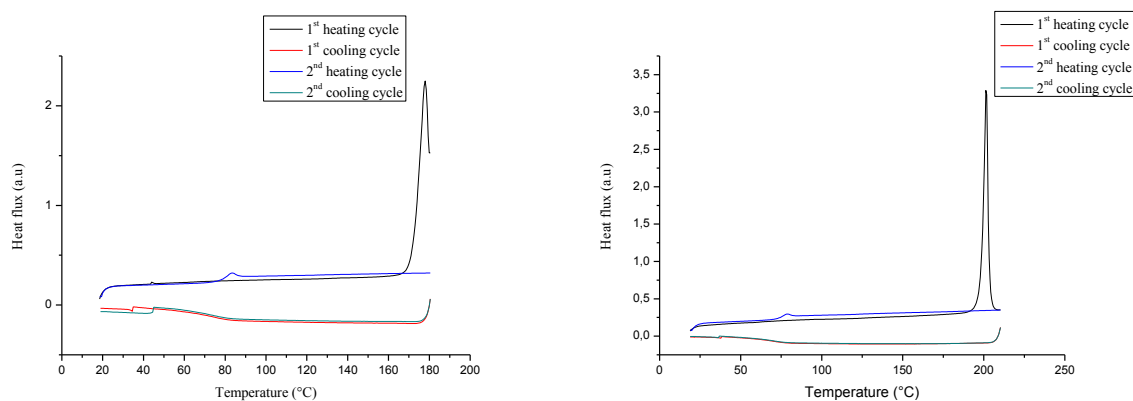


Figure 7 : DSC curves of 4-MePh-SBF and 4-oDMPh-SBF

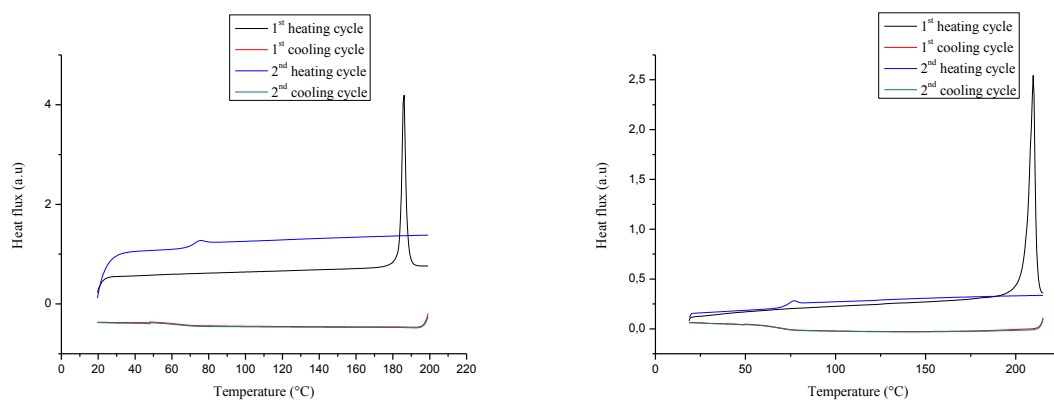


Figure 8 : DSC curves of 2-MePh-SBF and 2-oDMPh-SBF

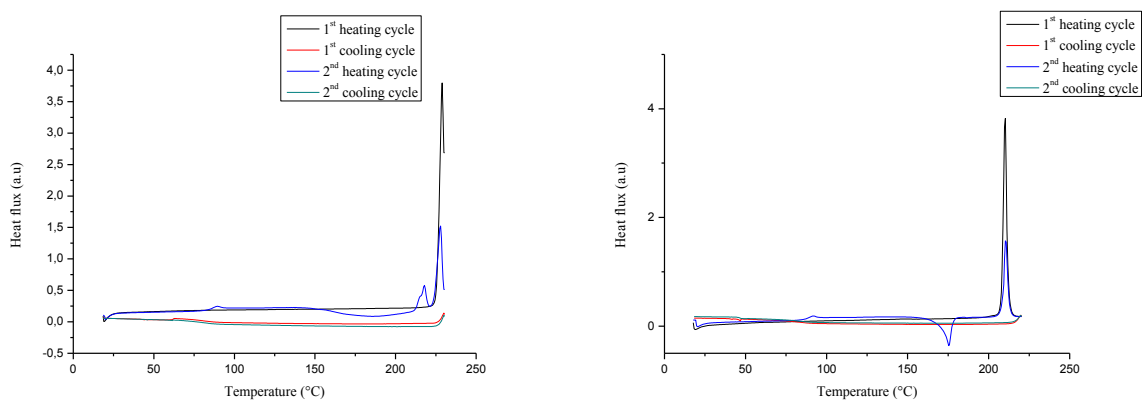


Figure 9 : DSC curves of 4-mDMPh-SBF and 2-mDMPh-SBF

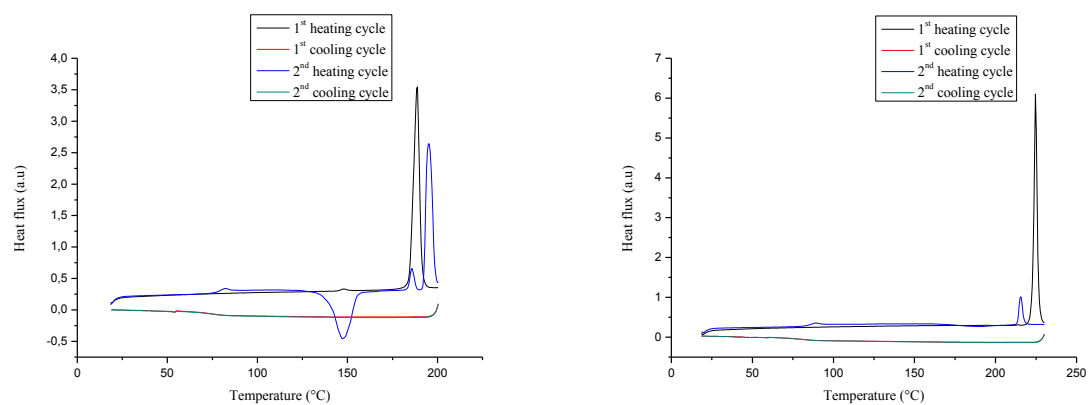


Figure 10 : DSC curves of **4-PhAc-SBF** and **2-PhAc-SBF**

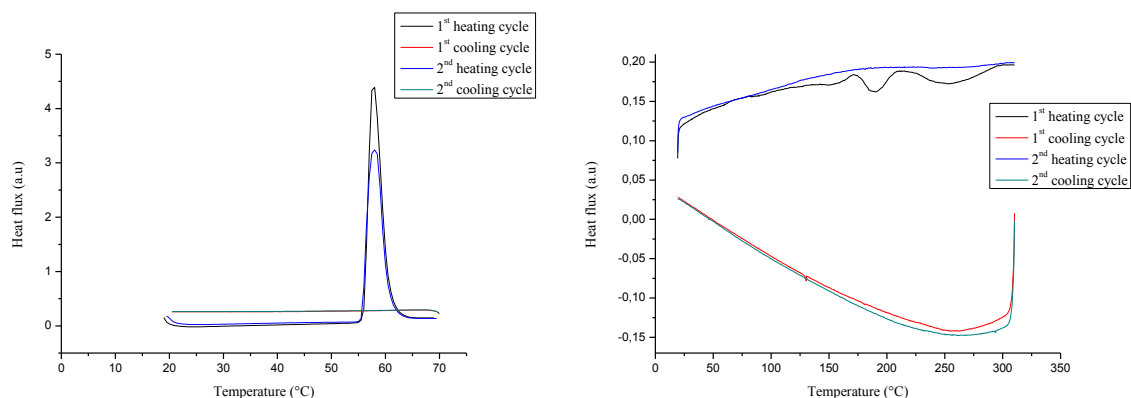


Figure 11 : DSC curves of **oTP** and **DSF-oIF**

Chapitre 4

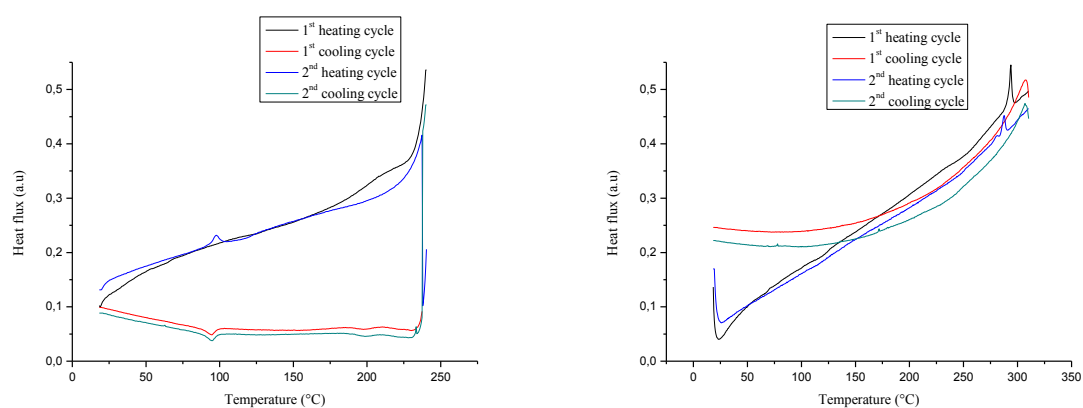


Figure 12 : DSC curves of **SIA-F** and **SIA-TXO₂**

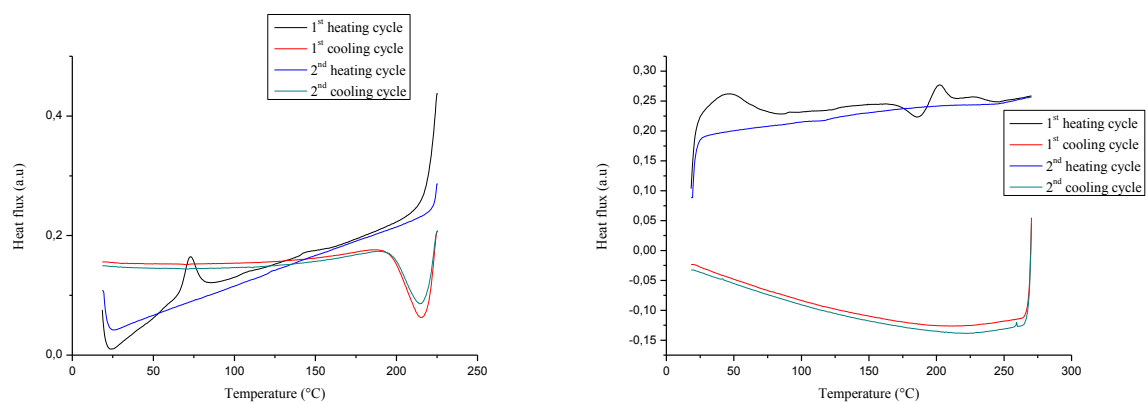


Figure 13 : DSC curves of **SQPTZ-F** and **SQPTZ-TXO₂**

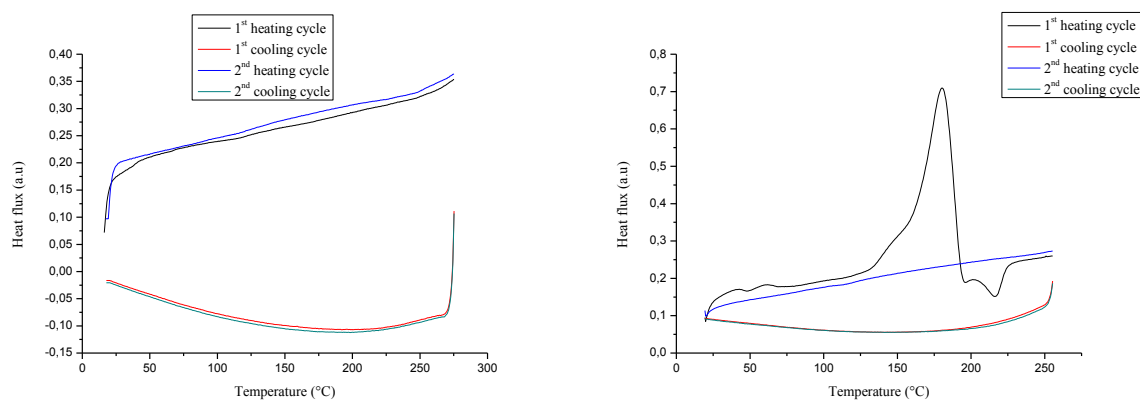


Figure 14 : DSC curves of **SIA-DAF** and **SQPTZ-DAF**

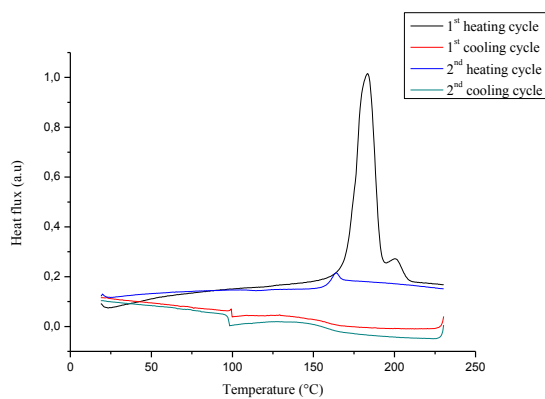


Figure 15 : DSC curves of **4-PhCz-SFTXO₂**

Chapitre 5

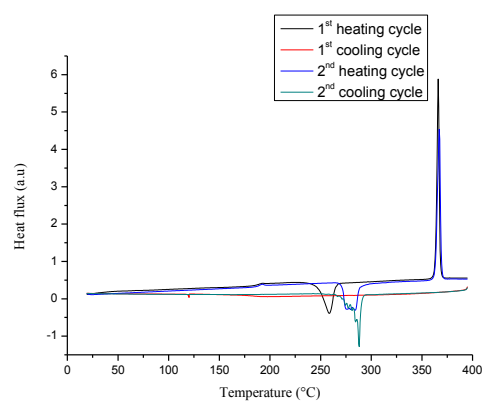


Figure 16 : DSC curves of **2,7-diCBz-SBF-4'-POPh₂**

1. Kulkarni, A. P.; Tonzola, C. J.; Babel, A.; Jenekhe, S. A., *Chem. Mater.* **2004**, *16* (23), 4556–4573.
2. Hohenberg, P.; Kohn, W., *Phys. Rev.* **1964**, *136* (3B), B864-B871.
3. Calais, J.-L., *Int. J. Quantum Chemistry* **1993**, *47* (1), 101-101.
4. Becke, A. D., *Phys. Rev. A* **1988**, *38* (6), 3098-3100.
5. Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648-5652.
6. Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (2), 1372-1377.
7. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., *Phys. Rev. B* **1988**, *37* (2), 785-789.
8. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2009.

Résumé :

Les diodes organiques électroluminescentes (OLEDs), dans lesquelles l'émission de couleur provient de la fluorescence de molécules organiques, représentent une évolution de la technologie des diodes électroluminescentes (LED) classiques. Les OLEDs phosphorescentes (PhOLEDs) permettent d'atteindre des rendements plus élevés que les OLEDs, en utilisant comme couche émissive un couple « matériau organique/dopant phosphorescent ». Ce travail porte sur la synthèse et l'étude de nouvelles molécules à haut état triplet, pour des applications comme matrices hôtes dans des PhOLEDs bleues. Après une introduction à ce domaine novateur, la synthèse de nouveaux semi-conducteurs organiques dérivés de l'architecture 2π -1spiro et l'analyse détaillée des propriétés physico-chimiques sont présentées. Les performances de PhOLEDs bleues utilisant ces nouvelles matrices sont alors décrites et montrent l'intérêt du design de ces nouvelles molécules hôtes.

Mots clés :

Electronique organique, synthèse organique, propriétés physicochimiques, dispositif électroluminescent (OLED, PhOLED), phosphorescence.

Summary :

Organic light emitting diodes (OLEDs) in which light is emitted from fluorescence pathway of an organic molecule, represent an evolution of the light emitting diode (LED) technology. Phosphorescent OLEDs (PhOLEDs) which combine in the emitting layer an "organic host doped with a guest phosphor", may reach theoretically higher performances than OLEDs. This work is focused on the synthesis and the study of new organic compounds with high triplet state energy, which will be used as host material in blue PhOLEDs. After an introduction of this important field of organic electronics, the synthesis of new organic semi-conductors based on the 2π -1spiro architecture and the detailed analysis of their physicochemical properties through a structure/properties relationship study are presented. The performances of blue PhOLEDs using these matrices are then described and show the great interest of the new host designs.

Keywords :

Organic electronics, organic synthesis, physicochemical properties, electroluminescent device (OLED, PhOLED), phosphorescence,